Handwörten der Chemie

Albert Ladenburg

ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN, PROF. DR. VON ZECH.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1885.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. BEREND-KIEL, DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK, DR. NIETZKY-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. v. RICHTER-BRESLAU, DR. RUGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-LEIPZIG.

MIT HOLZSCHNITTEN.

DRITTER BAND.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1885.

Chloroform*) (Trichlormethan, Formylchlorid, Methinchlorid), $CHCl_3$, wurde gleichzeitig von LIEBIG bei der Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol als Spaltungsprodukt des Chlorals durch Alkalien und von SOUBEIRAN bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol oder Aceton (1) erhalten. DUMAS ermittelte zuerst die richtige Zusammensetzung des Chloroforms (2), erkannte, dass auch die Trichloressigsäure durch Alkalien, neben kohlensaurem Salz, Chloroform liefert (3) und fand auch, dass es bei der Behandlung von Holzgeist mit Chlor entstehe (4). Da indessen aus reinem Methylalkohol kein Chloroform zu gewinnen ist (5), so muss die von DUMAS beobachtete Bildung dieses Körpers durch einen Gehalt des angewandten Holzgeistes an Aceton veranlasst worden sein. Chloroform wird endlich noch durch Chlorirung chlorärmerer Substitutionsproducte des Methans (Chlormethyl) (6), besonders bei Gegenwart erhitzter Thierkohle, und durch

---

*) 1) LIEBIG, POGG. Ann. 23, pag. 144; Ann. Chem. 1, pag. 198 u. 272; 162, pag. 161; SOUBEIRAN, Ann. chem. I, pag. 272. 2) DUMAS, Ann. chim. 56, pag. 115. 3) DUMAS, Ann. 32, pag. 113. 4) DUMAS, PELIGOT, Ann. 15, pag. 9. 5) BELOHOUBEK, Jahresber. 1872, pag. 297; Ann. 156, pag. 349. 6) DUMOISEAU, Compt. rend. 92, pag. 42. 7) GEUTHER, Ann. 107, pag. 212. 8) KRÄMER, Ber. 7, pag. 258. 9) BISCHOFF, Ber. 8, pag. 1339. 10) SCHREDER, Ann. 177, pag. 286. 11) STÄDELER, Ann. 111, pag. 298. 12) MICH. PETTENKOFER, N. Repert. Pharm. 10, pag. 103. 13) SAJOHELYI, BALLO, Ber. 4, pag. 160. 14) VAN T'HOFF, organ. Chemie 1, pag. 122. 15) SIMPSON, Ann. 65, pag. 121. 16) BAUDRIMONT, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 728. 17) SCHACHT, Jahresber. 1867, pag. 539. 18) EMMERLING, LENGGEL, Ann. Supp. 7, pag. 101. 19) DEUTSCH, Ber. 12, pag. 115. 20) Dieses Handwörterbuch A, pag. 520. 21) HEINTZ, Jahresber. 1856, pag. 558. 22) LOIR, J. 1852, pag. 560. 23) ARMSTRONG, J. 1870, pag. 247. 24) A. W. HOFMANN, Ann. 144, pag. 114. 25) A. W. HOFMANN, Ber. 3, pag. 767. 26) RIETH, BEILSTEIN, Ann. 124, pag. 244. 27) OPPENHEIM, PFAFF, Ber. 7, pag. 929. 28) CONRAD, GUTHZEIT, Ann. 222, pag. 250. 29) A. W. HOFMANN, Jahresber. 1858, pag. 354. 30) RHOUSSOPOULOS, Ber. 16, pag. 202. 31) LÖWIG, Ann. 3, pag. 295. 32) DUMAS, Ann. 16, pag. 165. 33) HERRMANN, Ann. 95, pag. 211. 34) SERULLAS, Ann. chim. [2] 22, pag. 72; 25, pag. 311. 35) ROTHER, Jahresber. 1874, pag. 317. 36) LIEBEN, Ann. Suppl. 7, pag. 218, 377. 37) KRÄMER, Ber. 13, pag. 1002. 38) A. W. HOFMANN, Chem. Soc. [1] 13, pag. 65. 39) BUTLEROW, Compt. rend. 46, pag. 595. 40) STRECKER, Ann. 148, pag. 90. 41) GAUTIER, WURTZ, Ann. 37, pag. 84. 42) SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. 1856, pag. 576. 43) BOUCHARDAT, Ann. 22, pag. 229. 44) VAN T'HOFF, Maandblad v. Natuurw. 7, pag. 12. 45) CAZENEUVE, Compt. rend. 97, pag. 1371. 46) WILLGERODT, Ber. 15, pag. 2305. 47) JACOBSEN, NEUMEISTER, Ber. 15, pag. 600. 48) VITALI, Gaz. chim. 9, pag. 489. 49) SCHISCHKOW, Ann. 103, pag. 364. 50) MEYER, LOCHER, Ann. 180, pag. 172. 51) PFANKUCH, Journ. pr. Chem. [2] 6, pag. 96. 52) CLAUS, Ber. 9, pag. 225. 53) LUSTGARTEN, Monatsh. f. Chem. 3, pag. 715.

Reduction des Perchlormethans (7) erhalten, sowie auch, ähnlich der oben erwähnten Entstehung aus Chloral und Trichloressigsäure, aus Trichloraceton, $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (8, 9), Isotrichlorglycerinsäure, $CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$ (10), und Pentachloraceton, $CCl_3 \cdot CO \cdot CHCl_2$, durch Einwirkung von Alkalien. Letztere scheinen hiernach alle Substanzen, welche ein mit Carbonyl [resp. $C(OH)_2$] verbundenes Trichlormethyl enthalten, im Sinne der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot CO \cdot X + ROH = CCl_3 \cdot H + X \cdot COOR$$

in Chloroform und eine Carbonsäure zu spalten.

Das Chloroform wird jetzt noch grösstentheils, früher ausschliesslich, durch Destillation von Weingeist mit Chlorkalk gewonnen. Zur Darstellung im Kleinen rührt man 430 Grm. 25 proc. Chlorkalk mit 1½ Liter Wasser an, fügt 100 Grm. Aetzkalk und 100 Grm. 88½ proc. Weingeist zu und destillirt (5); im Grossen versetzt man eine Mischung von 5 Kilo Chlorkalk mit dem sechsfachen Gewicht heissen Wassers, rührt um und fügt, wenn die Temperatur auf 70° gesunken ist, 0·5 Kgrm. Alkohol von 0·834 spec. Gew. hinzu. Man verbindet rasch mit einem Kühler, die Destillation des Chloroforms beginnt freiwillig und wird durch Einleiten von Wasserdampf zu Ende geführt. Man erhält so 0·3 Kilo rohes Chloroform (12). Die Destillate sind auf jeden Fall erst mit Soda oder Kalkmilch, dann mit Wasser zu waschen, zweckmässig mit Chlorcalcium zu trocknen, sowie mit concentrirter Schwefelsäure zu waschen und im Wasserbade zu rectificiren. Indessen erhält man nach dieser Methode, namentlich, wenn man nicht ganz fuselfreien Alkohol anwendet, nur schwierig ein reines Produkt. Ein solches wird aber leicht, und seit der fabrikmässigen Darstellung des Chloralhydrats auch im Grossen gewonnen, wenn man 1 Thl. wasserfreies Chloral mit 3 Thln. Natronlauge vom spec. Gew. 1·1 digerirt. Das nach der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot CHO + HONa = CCl_3H + H \cdot COONa$$

entstandene Chloroform ist wie eben beschrieben, zu entwässern und zu destilliren.

Das Chloroform ist eine ätherisch, süsslich riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche bei $-70°$ erstarrt, bei $61·2°$ siedet, vom spec. Gew. 1·52637 bei $0°$ gegen Wasser von $4°$; ist mit Wasser nicht mischbar und darin kaum löslich, scheint aber damit bei niederer Temperatur ein Hydrat zu bilden (13), mischt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether u. s. w. und löst Phosphor, Brom, Jod, Fette, Harze, Paraffin, Kautschuk und besonders Alkaloide. Es ist für sich nicht entzündlich, brennt aber mit rauchender, grüner Flamme, wenn es mit Weingeist vermischt ist. Ueber seine physikalischen Constanten (14).

Simpson entdeckte 1848 in dem Chloroform ein ausgezeichnetes Anästhetikum (15); als solches findet es eine ausgedehnte, in unserer Zeit indess durch Chloral beschränkte Anwendung vorzüglich in der Chirurgie und bei der Vivisection von Warmblütern. Das für medicinische Zwecke zu verwendende Produkt muss vollkommen rein sein, wird daher fast ausschliesslich aus Chloral gewonnen und muss den in der Pharmacopoea Germanica gegebenen Vorschriften genügen, darf namentlich nicht sauer reagiren, Silberlösung nicht fällen, Jodkaliumlösung nicht röthen, beim Verdunsten weder Wasser noch riechende Stoffe hinterlassen, durch conc. Schwefelsäure nicht gebräunt werden und soll selbst beim Kochen mit Natrium unverändert bleiben.

Quantitativ bestimmt wird das Chloroform durch Erwärmen mit Fehling'scher Lösung, welche im Sinne der Gleichung: $CHCl_3 + 2CuO + 5KOH = Cu_2O + 3KCl + K_2CO_3 + 3H_2O$, reducirt wird (16), nachgewiesen am schärfsten durch Erwärmen der zu prüfenden Substanz mit Anilin und alkoholischem Kali, wodurch bei Anwesenheit von Chloroform der intensive Geruch des Phenylcarbylamins auftritt.

Durch die Einwirkung von Licht und Luft wird das Chloroform langsam und partiell zersetzt (17), durch Zink und Schwefelsäure zu Methylenchlorid, durch Jodphosphonium und Zinkoxyd zu Methylchlorid, durch Zinkstaub und Alkohol erst zu Methylenchlorid, dann zu Methan reducirt, durch Chromsäure

zu Carbonylchlorid oxydirt (18). Chlor und Chlorjod führen es in CCl_4, Brom in CCl_3Br, kochende Jodwasserstoffsäure in CH_2J_2 über. In der Glühhitze bildet sich u. a. Perchlorbenzol. Wässrige Alkalien führen es schwierig und unter Bildung von Kohlenoxyd, alkoholische dagegen leicht und glatt in Chlormetall und ameisensaures Salz über (19):

$$CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + HCOOK + 2H_2O.$$

Natriumalkoholate bilden dreibasische sogen. Ortho-Ameisenäther: z. B. $CHCl_3 + 3NaOC_2H_5 = 3NaCl + CH(OC_2H_5)_3$ (19), Ammoniak bei Rothgluth Blausäure: $CHCl_3 + H_3N = CHN + 3HCl$ (20), Kaliumamalgam Acetylen, rauchende Salpetersäure etwas Chlorpikrin, Schwefelwasserstoff die krystallisirende, bei 0° schmelzende Verbindung $2CHCl_3 + H_2S$ (22); Schwefelsäureanhydrid zersetzt es nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + 3SO_3 = CO + SO_2{}^{Cl}_{OH} + S_2O_5{}^{Cl}_{Cl} \quad (23).$$

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali bei Gegenwart von Ammoniak entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur Blausäure; bei Anwesenheit von primären Aminen bilden sich analog ganz allgemein die den angewandten Basen zugehörigen Isonitrile oder Carbylamine (s. d.):

$$CHCl_3 + R \cdot NH_2 = 3HCl + CN \cdot R,$$

welche Reaction wegen des penetranten Geruchs der letzteren Körper zum Nachweise sowohl von Chloroform als auch von primären Basen dient (24, 25). Ueber den Nachweis von Chloroform im Organismus (53) in Vergiftungsfällen (48). Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Zinkäthyl (26), auf Natracetessigäther (27), auf Natriummalonsäureäther (28), auf Anilin (29), auf Chinolin (30), auf Aceton (46). Dem Chloroform analog zusammengesetzt und sich demselben auch fast vollkommen analog verhaltend ist das

Bromoform, $CHBr_3$ (1) (2); oft im käuflichen Brom enthalten und dann durch die Wirkung des Broms auf die in der Mutterlauge der bromhaltigen Salze befindlichen organischen Verbindungen entstanden. Entsteht bei der Einwirkung von Bromkalk oder Brom auf eine alkalische Lösung von Weingeist, Aceton und sehr viele organische Verbindungen, durch direkte Bromirung von Brommethyl (6), wie durch Zerlegung des Bromals mit Alkalien.

Eine bei 2·5° erstarrende, bei 151·2° siedende Flüssigkeit von chloroformähnlichen Eigenschaften. Spec. Gew. 2·83413 bei 0° gegen Wasser von 4°.

Wird durch Chlor im Sonnenlichte in Perchlormethan verwandelt (3), beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr grösstentheils zersetzt, durch Chromsäuregemisch nur unvollkommen zu Carbonylbromid, dagegen leicht weiter zu Kohlendioxyd oxydirt, und durch alkoholisches Kali nicht in Ameisensäure, sondern in Kohlenoxyd und Aethylen umgewandelt:

$$CHBr_3 + C_2H_6O + 3KOH = CO + C_2H_4 + 3KBr + 3H_2O.$$

Im übrigen gleicht es vollkommen dem Chloroform.

Bromochloroform, $CHBrCl_2$, Siedep. 91—92°, spec. Gew. 1·9254 bei 15° und

Chlorobromoform, $CHClBr_2$, Siedep. 123—125°, spec. Gew. 2·4450 bei 15°, entstehen aus Bromochloral und Chlorobromal durch Kalilauge (47).

Jodoform, CHJ_3, wurde zuerst bei der Einwirkung von Jod und Alkali auf Weingeist entdeckt (34) und wird jetzt noch ähnlich dargestellt:

32 Thle. K_2CO_3 werden in 80 Thln. Wasser gelöst, 16 Thle. Weingeist hinzugefügt und bei 70° langsam 1 Thl. Jod eingetragen; nach Abfiltriren des ausgeschiedenen Jodoforms zerlegt man das zugleich gebildete Jodkalium durch 16—24 Thle. HCl und 2—3 Thle. $K_2Cr_2O_7$, neu-

tralisirt mit Pottasche und fügt dann noch 32 Thle. K_2CO_3, 10 Thle. Alkohol und 6 Thle. Jod zu; die Ausbeute an Jodoform ist fast quantitativ (35).

Bildet sich ausserdem sehr leicht durch Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung aus Aceton, Aldehyd etc. und, wie es scheint, allgemein aus Körpern, welche die Gruppen $CH_3 \cdot CO$ und $CH_3 \cdot CH(OH)$ enthalten (36).

Durch die Bildung von Jodoform können die namentlich erwähnten Körper leicht nachgewiesen werden; besonders beruht auf ihr eine Bestimmung des Acetons im käuflichen Methylalkohol (37), da dieser nicht in Jodoform verwandelt wird.

Hexagonale Blättchen vom Schmp. 119°, leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, aber nicht unzersetzt destillirend, von eigenthümlichem Geruch. Wird sehr leicht reducirt, bildet schon beim Erhitzen (38), sowie auch beim Erwärmen mit Alkohol (39) und mit schwefligsaurem Kali (40) Methylenjodid. Durch Einwirkung von PCl_5, nicht aber von Chlor, welches nicht in glatter Weise reagirt, geht es in Chloroform über (41), durch verschiedene fein zertheilte Metalle in Acetylen (45). Neuerdings wird das Jodoform bei der Anlegung von Verbänden etc. mit Erfolg als Antiseptikum angewandt.

Chlorjodoform, $CHCl_2J$, aus Jodoform und Quecksilberchlorid oder PCl_5 entstehend, siedet bei 131°; spec. Gew. 2·454 bei 0° (42).

Bromjodoform, $CHBr_2J$ (43) und Chlorbromjodoform, $CHClBrJ$ (44), sind kaum untersuchte Flüssigkeiten.

Nitroform, $CH(NO_2)_3$, bildet sich als Ammonsalz beim Kochen von Trinitroacetonitril mit Wasser:

$$C(NO_2)_3 \cdot CN + 2H_2O = CO_2 + C(NO_2)_3H, H_3N.$$

Weisse, würfelartige Krystalle vom Schmp. 15°, gegen 100° und beim raschen Erhitzen unter Explosion zerfallend. In Wasser ziemlich leicht löslich. Starke Säure (49). Wird durch Zinn und Salzsäure zu Cyanwasserstoff reducirt (50).

Sulfoform, $(CH)_2S_3$ (Thioameisensäureanhydrid), soll durch Einwirkung von Quecksilbersulfid auf Jodoform, Cyanoform, $CH(CN)_3$, aus Chloroform, Cyankalium und Alkohol bei 130° entstehen (51). Beide scheinen indessen nicht zu existiren (52). A. HANTZSCH.

Chlorophyll,*) Blattgrün (Saftgrün) nennt man den Farbstoff, welcher die grüne Färbung der Blätter und anderer Pflanzentheile bewirkt, unter der stillschweigenden Voraussetzung, dass derselbe chemisch einheitlicher Natur ist. Diese Voraussetzung ist weit davon entfernt bewiesen zu sein, ja es ist überhaupt noch nicht gelungen, aus den grünen Pflanzentheilen eine Substanz darzustellen, welche sich als chemisches Individuum charakterisirt und gleichzeitig vollkommen die optischen Eigenschaften des nativen, in den Blättern selbst untersuchten Farbstoffes zeigt.

In den Blättern ist das Chlorophyll an Protoplasma-Anhäufungen gebunden, welche mit grünem Farbstoff imbibirt sind und beim Ausziehen der Blätter mit Alkohol ungefärbt zurückbleiben: »Chlorophyllkörnchen oder Chlorophyllkörperchen«.

Die durch Ausziehen von Blättern mit Alkohol erhaltene, grüngefärbte

*) 1) STOKES, Proced. of the Royal soc. 1864, 4 March. 2) HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem., pag. 136. 3) FREMY, Compt. rend. T. 50, pag. 405 u. T. 61, pag. 188. 4) PRINGSHEIM, Chem. Centralbl. 1876, pag. 127. 5) PRINGSHEIM, Sitzungsber. der Berl. Acad. d. Wissensch. 1874, pag. 628; 1875, pag. 745. 6) HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem., pag. 140. 7) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 3, pag. 343. 8) BOUGAREL, Bull. de la soc. chim. Bd. 27, pag. 442. 9) GAUTIER, Compt. rend. T. 89, pag. 442. 10) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 5, pag. 75. 11) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 4, pag. 195. 12) PRINGSHEIM, Berl. Acad. der Wissensch. 1879, pag. 532.

Lösung ist ausgezeichnet durch eine Reihe sehr auffallender optischer Eigenschaften, namentlich die rothe Fluorescenz und die Absorptionserscheinungen für bestimmte Bezirke des Spectrums. — Die Lösung ist in durchfallendem Lichte grün — nur bei sehr starker Concentration roth — und klar, in auffallendem Licht roth und trüb. Beide Erscheinungen — Trübung und rothe Färbung — sind Fluorescenzerscheinungen (STOKES) (1). Die Fluorescenz verschwindet beim Eintrocknen der Lösung, tritt jedoch wieder auf, wenn man den Rückstand auf's Neue in Alkohol, Aether oder Chloroform löst.

Bringt man einen angemessen verdünnten alkoholischen Auszug von Blättern vor den Spalt eines Spectralapparates, der durch eine leuchtende Flamme beleuchtet ist, so zeigt das Spectrum einen Absorptionsstreifen im Roth, der hinter der FRAUENHOFER'schen Linie *B* beginnt, zwischen *B* und *C* am intensivsten ist und nahe hinter *C*, wenig scharf begrenzt, endet. Ein zweiter schwächerer, diffuser Streifen zeigt sich zwischen *D* und *C*, schwache Verdunkelungen noch hinter *D* und vor *E*. Der violette Theil des Spectrums ist absorbirt; verdünnt man die Lösung noch weiter, so treten auch im violetten Theil des Spectrums Maxima und Minima der Absorption auf (HOPPE-SEYLER) (2).

Das Chlorophyll ist in alkoholischer Lösung sehr unbeständig, die Lösung wird allmählich, namentlich am Licht, wahrscheinlich durch Oxydation bräunlich, missfarben. Säuren, selbst organische, zersetzen das Chlorophyll in einen gelben und einen blaugrünen Farbstoff.

Schüttelt man eine alkoholische Lösung von Chlorophyll mit Salzsäure, Aether und etwas Wasser, so geht in den Aether ein gelber Farbstoff über — FREMY's (3) Phylloxanthin oder Xanthophyll, — während die Salzsäure sich grünlichblau färbt: FREMY's Phyllocyanin oder Cyanophyll. FREMY nahm darnach an, dass das Chlorophyll aus 2 Farbstoffen bestehe, von denen der eine vielleicht identisch ist mit dem gelben Farbstoff der herbstlich gefärbten Blätter, doch ist die Präformation dieser beiden Farbstoffe nicht erwiesen, vielmehr wahrscheinlich, dass sie erst durch Einwirkung der Säure aus dem Chlorophyll entstehen.

PRINGSHEIM tritt auf Grund spectroskopischer Untersuchungen der Anschauung, dass das Chlorophyll aus 2 Farbstoffen bestehe, entgegen (4), dagegen unterscheidet derselbe (5) noch drei dem Chlorophyll nahestehende gelbe Farbstoffe, deren Spectren dem des Chlorophylls ähnlich sind, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Absorptionserscheinungen in der ersten Hälfte des Spectrums schwächer sind. Diese drei Farbstoffe sind das Etiolin — der gelbe Farbstoff der im Dunkeln wachsenden Pflanzen, — das Anthoxanthin, der Farbstoff der gelben Blüthen, insoweit er die Löslichkeitsverhältnisse mit dem Chlorophyll theilt, — und das Xanthophyll — der Farbstoff der herbstlich gelb gefärbten Blätter. Das gewöhnliche Blattgrün enthält nach PRINGSHEIM ausser dem eigentlichen Chlorophyll stets gelbe Farbstoffe, wahrscheinlich Etiolin und Xanthophyll.

Einigermassen reine Lösungen von Chlorophyll erhält man nach HOPPE-SEYLER (6), wenn man Gras zuerst durch Ausziehen mit Aether von Wachs, Fett und harzigen Bestandtheilen befreit, dann mit Alkohol digerirt, der schon etwas Chlorophyll aufnimmt und das rückständige Gras mit einem Gemisch von Alkohol und Aether digerirt.

Vorschriften zur Reindarstellung von Chlorophyll selbst sind von älteren Autoren in grosser Menge gegeben, sie sind jedoch lediglich von historischem Interesse, da das Produkt keine Garantie für chemische Individualität bietet und

ebensowenig dafür, dass es nicht durch die Art der Isolirung selbst chemisch verändert ist. Um so mehr Interesse hat die Darstellung eines krystallisirten Farbstoffes, des Chlorophyllan von HOPPE-SEYLER, welcher wenigstens in sehr wesentlichen Eigenschaften mit dem Chlorophyll übereinstimmt. Zur Darstellung (7) werden Grasblätter dreimal hinter einander je 24 Stunden lang mit Aether macerirt zur Entfernung von Wachs und Fett. Der Rückstand wird heiss mit absolutem Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung filtrirt und zu einer zweiten Extraction vorher mit Aether behandelter Grasblätter benutzt. Beim Erkalten der concentrirten Farbstofflösung und Stehen über Nacht scheiden sich feine, rothe, verzogen rechtwinklige Krystallblättchen aus, schön roth in durchfallendem, grünlich bis silberglänzend in auffallendem Licht, schwerlöslich in heissem Alkohol. Dieselben sind identisch mit dem von BOUGAREL (8) beschriebenen Erythrophyll; die von den Krystallen abfiltrirte Lösung wird bei mässiger Wärme in Glasschalen verdunstet, der Rückstand mehrmals mit Wasser behandelt, dann in Aether gelöst, die Lösung filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. In einem gewissen Stadium der Verdunstung scheiden sich körnige Krystalle aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, dann aus Aether gereinigt werden. Das »Chlorophyllan« krystallisirt ähnlich der Palmitinsäure in sichelförmig gebogenen, spitzwinkligen, oft rosettenförmig gruppirten Täfelchen von im auffallenden Licht schwärzlich-grüner, im durchfallenden Licht brauner Farbe und wachsartiger Consistenz, der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure gut getrockneten Krystalle liegt über 110°. Das Chlorophyllan löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther. Die Lösungen besitzen die rothe Fluorescenz der frischbereiteten alkoholischen Pflanzenauszüge, erscheinen jedoch bei auffallendem Licht nicht rein grün, sondern olivengrün. Die ätherische Lösung zeigt den Streifen des Chlorophylls zwischen *B* und *C*, jedoch weichen die Absorptionserscheinungen in anderen Spectralbezirken etwas von denen der frischen Auszüge ab. Das Chlorophyllan erwies sich Stickstoff-, Phosphor- und Magnesiumhaltig. Die Analyse der Krystalle ergab folgende Zusammensetzung in Procenten:

$$C_{73,3}H_{9,7}N_{5,7}P_{1,38}Mg_{0,34}O_{9,5}.$$

Fast dieselben Zahlen, welche eine einfache Formel nicht zulassen, erhielt GAUTIER (9) für sein auf einem anderen und ziemlich complicirten Wege dargestelltes Chlorophyll. GAUTIER nimmt an, dass der Gehalt an Phosphor von Verunreinigung mit Phosphaten abhängt, HOPPE-SEYLER (10) hat dagegen nachgewiesen, dass der Phosphor darin in organischer Bindung enthalten ist. Durch einstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge konnte das Chlorophyllan unter Bildung einer neuen Säure, Chlorophyllansäure, Glycerinphosphorsäure und Neurin gespalten werden; da die beiden letzteren Substanzen unzweifelhaft aus Lecithin stammen, dieses selbst aber als Verunreinigung der Darstellung nach ausgeschlossen ist, so nimmt HOPPE-SEYLER an, dass das Chlorophyllan eine Verbindung mit Lecithin oder ein Lecithin selbst ist. Die Chlorophyllansäure bildet blauschwarze, metallisch glänzende, rhomboedrische Krystalle, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Aether. Die Lösungen der Alkalisalze dieser Säure haben olivengrüne Farbe, schwache rothe Fluorescenz; sie zeigen im Spectrum den Absorptionsstreifen zwischen *B* und *C* und einen weniger dunkeln zweiten zwischen *E* und *F*. Die ätherische Lösung der Säure zeigt gleichfalls diese beiden Streifen.

Als Hauptprodukt der Zersetzung des Chlorophyllans durch schmelzendes Kalihydrat erhielt HOPPE-SEYLER eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung $C_{62}H_{34}O_3$, »Dichromatinsäure«, die sich in Aether mit purpurrother Farbe löst und sich durch höchst interessante, von HOPPE-SEYLER genau beschriebene optische Eigenschaften auszeichnet. Diese Säure selbst ist leicht zersetzlich.

Das Chlorophyll spielt eine hervorragende Rolle bei den Ernährungs- und Wachsthumsvorgängen der Pflanzen. Die Pflanzen, oder stricter ausgedrückt die grünen Gewächse, bilden bekanntlich unter dem Einfluss des Lichtes aus Kohlensäure und Wasser organische, kohlenstoffhaltige Substanz unter Ausscheidung von Sauerstoff. Diese Fähigkeit der Bildung organischer Substanz aus unorganischer kommt den Pflanzentheilen nur zu, wenn sie Chlorophyll enthalten; so findet in keimenden Pflanzensamen, in Wurzeln, Knollen, Blüthen eine solche Neubildung organischer Substanz nicht statt und ebensowenig in Pflanzen, welche durch Versetzung unter abnorme Lebensbedingungen ihres Chlorophylls verlustig gegangen sind. Die Ausnahmen, welche hier vorkommen, d. h. die Neubildung von Zellen in chlorophyllfreien Pflanzen sind nur scheinbar: es handelt sich in diesen Fällen nicht um eine Neubildung organischer Substanz aus unorganischer, sondern um eine Umbildung und Organisation fertig zugeführten organischen Materials, wie bei den höheren Schmarotzergewächsen, oder um eine partielle Synthese von Protoplasma-Eiweiss aus einer organischen Substanz und Ammonsalzen, wie bei den Schimmelpilzen.

Diesen Beobachtungen entsprechend hat man bis vor Kurzem allgemein das Chlorophyll selbst als diejenige Substanz betrachtet, welche die Reduction der Kohlensäure und die Synthese organischer Substanz vermittelt, unterstützt durch die Beobachtung, dass die Chlorophyllkörner häufig Einschlüsse von Stärkemehl enthalten. Erst in neuester Zeit ist PRINGSHEIM (12) dieser Anschauung mit gewichtigen Gründen entgegengetreten; nach PRINGSHEIM ist es nicht das Chlorophyll, welches diesen Assimilationsprocess vermittelt, sondern das Protoplasma der Pflanzen, und die Rolle des Chlorophylls bei diesem Vorgange zwar keine untergeordnete oder entbehrliche, aber eine mehr indirecte. Nach PRINGSHEIM (12) regulirt das Chlorophyll die Athmung, d. h. die Sauerstoffaufnahme der Pflanze; es setzt durch die von ihm ausgeübte starke Absorption der chemisch wirksamsten Strahlen die Athmungsgrösse der grünen Pflanze im Licht unter die Assimilationsgrösse herab, wodurch allein erst eine Ansammlung kohlenstoffhaltiger Produkte (in erster Linie des Hypochlorins), ein Ueberwiegen der Produktion über die Oxydation ermöglicht wird. SALKOWSKI.

Chrom,*) Cr = 52·45. Geschichtliches. Das Chrom wurde im J. 1797 von VAUQUELIN (1) aus dem in Sibirien vorkommenden Rothbleierz, chromsaurem

*) 1) VAUQUELIN, Journ. des mines, VI; Ann. Chim. Phys. 25, pag. 21 u. 194. 2) FREMY, Compt. rend. 44, pag. 633. 3) WÖHLER, Ann. 111, pag. 230. 4) ZETTNOW, POGG. Ann. 143, pag. 477. 5) BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 6) L. MEYER u. SEUBERT, Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883. 7) MOBERG, Journ. pr. Ch. 43, pag. 119. 8) PÉLIGOT, Ann. Chim. Phys. [3] 12, pag. 539. 9) MAUS, POGG. Ann. 9, pag. 127; 11, pag. 83. 10) HAYES, Sillim. Am. Journ. 14, pag. 136; 20, pag. 409. 11) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. [4] 14, pag. 299. 12) DIETRICH, WAGN. Jahresber. 1866, pag. 273. 13) WÖHLER, POGG. Ann. 10, pag. 46. 14) BARIAN, Ann. 60, pag. 203. 15) WÖHLER, POGG. Ann. 33, pag. 341. 16) SCHRÖDER, POGG. Ann. 106, pag. 226. 17) CASTHELAZ u. LEUNE, Bull. soc. chim. [2] 10, pag. 170; DINGL. pol. J. 190, pag. 429. 18) WAGN. Jahresber. 1859, pag. 761. 19) SCHEURER-KESTNER, Bull.

Blei, isolirt. Weil die Säure dieses Salzes meist schön gefärbte Verbindungen eingeht, so nannte er das aus derselben reducirte Metall Chrom (von χρῶμα, Farbe).

Vorkommen. Ausser in dem oben erwähnten Mineral ist das Chrom noch in dem ziemlich häufig vorkommenden Chromeisenstein, $FeO \cdot Cr_2O_3$, enthalten. Auch in diesem wurde es von VAUQUELIN entdeckt. Dieses schwarze, im regulären System krystallisirende Mineral vom Vol. Gew. 4·3 bis 4·5, Härte 5·5, wurde früher aus Nord-Amerika exportirt, wo es in den Bare Hills bei Baltimore in erheblicher Menge vorkommt. Es ist in neuerer Zeit auch an vielen Punkten Europas gefunden worden; Fundorte sind die Shetlandsinseln, das Dep. du Var in Frankreich, die Gülsenberge in Steiermark, in Kroatien, Bosnien, Böhmen, Schlesien. In einigen Mineralien, wie Smaragd, Beryll, Serpentin, Chromglimmer u. s. w. bildet das Chrom, obgleich in geringer Menge vorkommend, den färbenden Bestandtheil.

Darstellung. Durch Glühen von Chromoxyd mit Kohle bei heftiger Gebläsehitze. Nach DEBRAY kann man Bleichromat durch Kohle reduciren und aus dem erhaltenen Regulus das Blei durch verdünnte Salpetersäure ausziehen. Es ist sehr schwierig, das Metall durch Reduktion des Oxyds in geschmolzenem Zustande zu erhalten. WÖHLER ging deshalb von dem violetten Chromchlorid aus, das er — wie bei der Aluminiumdarstellung das Aluminiumchlorid — durch Natrium zersetzte. Hierbei erhält man nur ein feines Pulver des Metalls. Wenn man aber

---

soc. chim. [2] 3, pag. 23 u. 413; DINGL. pol. J. 176, pag. 386. 20) UPPENKAMP in HOFMANN's Ber. über die Entwicklung der chem. Ind. I, pag. 737. 21) GRAHAM, Ann. 121, pag. 53. 22) THOMSEN, POGG. Ann. 140, pag. 513. 23) FRITZSCHE, Ann. 36, pag. 212. 24) ZETTNOW, POGG. Ann. 219, pag. 471. 25) BUNSEN, Ann. 148, pag. 290. 26) SIEWERT, Jahresber. 1862. pag. 146. 27) DUVILLIER, Compt. rend. 75, pag. 711. 28) MOISSAN, Compt. rend. 97, pag. 96. 29) VOGEL, Jahresber. 1859, pag. 171. 30) GEUTHER u. MERZ, Ann. 118, pag. 62. 31) TRAUBE, Ann. 66, pag. 108. 32) SCHIFF, Ann. 124, pag. 167, 172. 33) THOMSON, Phil. Trans. 27, pag. 195. 34) WÖHLER, POGG. Ann. 33, pag. 343. 35) H. ROSE, POGG. Ann. 27, pag. 570. 36) GEUTHER, Ann. 106, pag. 239. 37) SCHIFF, Ann. 106, pag. 116. 38) HENRY, Ber. 10, pag. 2041. 39) ROSENSTIEHL, GMELIN-KRAUT, Handb. I., 2, pag. 409. 40) THORPE, Ann. 149, pag. 161; Journ. chem. soc. 23, pag. 31. 41) CARSTANJEN, J. pr. Ch. [2] 2, pag. 52. 42) MAC IVOR, Chem. News 28, pag. 138. 43) LAWRENCE SMITH, Ber. 9, pag. 1133. 44) SCHAFARIK, Jahresber. 1863, pag. 225. 45) BRIEGLEB u. GEUTHER, Ann. 123, pag. 239. 46) SCHRÖTTER, Ann. 37, pag. 148. 47) UFER, Ann. 112, pag. 281. 48) H. ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 333. 49) MARTIUS, Ann. 109, pag. 83. 50) MOBERG, Jahresber. 1847, 1848, pag. 413. 51) MOBERG, Journ. pr. Ch. 44, pag. 328. 52) ORDWAY, Jahresber. 1850, pag. 313. 53) MUSPRATT, Ann. 50 pag. 259. 54) BERTHIER, Ann. chim. phys. [3] 7, pag. 77. 55) SCHRÖTTER, POGG. Ann. 53, pag. 516. 56) SIEWERT, Ann. 126, pag. 97. 57) TRAUBE, Ann. 66, pag. 87. 58) ETARD, Compt. rend. 86, pag. 1400. 59) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 16, pag. 196. 60) H. ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 40. 61) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 68, pag. 383. 62) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 149. 63) MADDRELL, Ann. 61, pag. 53. 64) H. ROSE, POGG. Ann. 95, pag. 426. 65) FLEISCHER, Journ. pr. Chem. [2] 5, pag. 326. 66) ZETTNOW, POGG. Ann. 167, pag. 145. 67) SIEWERT, Jahresber. 1862, pag. 148. 68) SCHWARZ, DINGL. pol. J. 198, pag. 159. 69) BAHR, Jahresber. 1853, pag. 358. 70) ATTERBERG, Jahresber. 1873, pag. 258. 71) DREVERMANN, Ann. 87, pag. 121. 72) LIEBIG u. WÖHLER, POGG. Ann. 21, pag. 580. 73) PÉLIGOT, Ann. chim. phys. 52, pag. 267. 74) HEINTZE, J. pr. Ch. [2] 4, pag. 214. 75) LOEWEL, J. pr. Ch. 62, pag. 11. 76) FREMY, Compt. rend. 47, pag. 886. 77) CLEVE, Jahresber. 1870, pag. 341; GMELIN-KRAUT, Handb. II., 2, pag. 335. 78) JOHN, SCHWEIGGER's Journ. 3, pag. 378. 79) BIEDERMANN's techn. chem. Jahrb. 1881, pag. 186; 1882, pag. 376; 1883, pag. 315. 80) JACQUELAIN, DINGL. pol. J. 106, pag. 405; 107, pag. 134. 81) TILGHMAN, DINGL. pol. J. 108, pag. 195. 82) SWINDELLS, DINGL. pol. J. 122, pag. 293. 83) BIEDERMANN's techn. chem. Jahrb. 1884, pag. 90.

Natriumdampf mit Hülfe eines Wasserstoffstromes über rothglühendes Chromchlorid leitet, so erhält man das Chrom in glänzenden Krystallen des regulären Systems (FREMY) (2). Dieselben werden auch nach folgendem, von WÖHLER angegebenen Verfahren erhalten. Man mischt violettes Chromchlorid mit 2 Th. geschmolzenem und gepulvertem Chlornatriumkalium, drückt das Gemenge in einen Tiegel, legt darauf 2 Thle. Zinkgranalien, dann wieder eine Schicht Salzgemisch, erhitzt bis zum Sieden des Zinks und nimmt nach 10 Minuten den Tiegel heraus. Der mit Chromkrystallen durchsetzte Zinkregulus wird mit Wasser gewaschen und zur Entfernung des Zinks mit verdünnter Salpetersäure behandelt (3).

Nach ZETTNOW wird eine aus Kaliumbichromat, Salzsäure und Alkohol dargestellte Lösung von Kaliumchromchlorid mit Chlorkalium versetzt und zur Trockne verdampft. Die violette Masse wird zerkleinert und, mit Zink vermengt, nach und nach in einen hellglühenden Tiegel getragen und bis zum Sieden des Zinks erhitzt. Der Regulus wird wie vorhin vom Zink befreit (4).

BUNSEN hat das Chrom durch Elektrolyse einer Chromchlorürlösung erhalten (5).

Eigenschaften. Das geschmolzene Chrom ist stahlgrau, glänzend, sehr spröde, so hart, dass es Glas ritzt, vom Vol. Gew. 6, während das des krystallisirten Chroms 6·8 ist.

Nach WÖHLER ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht magnetisch, wird dies aber bei —15 oder —20°. Bei Rothgluth oxydirt es sich an der Luft zu grünem Oxyd und zersetzt bei dieser Temperatur das Wasser. Das Metall wird von concentrirten Säuren in der Kälte kaum angegriffen; nur Salzsäure löst es langsam zu Chlorür. Die Alkalien greifen es dagegen leicht an, besonders in Gegenwart von Oxydationsmitteln, indem ein Alkalichromat entsteht. In überschüssigem Chlor erhitzt bildet es violettes Chlorid.

Die von verschiedenen Forschern ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen sind ziemlich verschieden ausgefallen. L. MEYER und SEUBERT führen als wahrscheinlichste Zahl 52·45 auf (6).

Nach den Werthigkeitsäusserungen des Chromatoms sind drei Klassen von Chromverbindungen zu unterscheiden. 1. Es tritt als zweiwerthiges Atom auf, z. B. in CrO und $CrCl_2$. Diese Verbindungen sind leicht zersetzlich. 2. Vierwerthiges Chrom tritt immer als Doppelatom Cr_2 auf. Dieses ist, da zwei Valenzen gegenseitig gesättigt sind, sechswerthig. Hierher gehören Chromchlorid, Cr_2Cl_6, das Sesquioxyd, Cr_2O_3, und die Sesquisalze, stabile Verbindungen, die dem Aluminiumoxyd u. s. w. analog sind. 3. Sechswerthiges Chrom ist in Chromsäureanhydrid, CrO_3, Chromoxychlorid, $Cr_2Cl_2O_2$, u. s. w. anzunehmen.

Verbindungen.

I. Chromoxyde.

1. Chromoxydul ist nur als Hydrat $Cr(OH)_2$ bekannt, welches man durch Fällen einer luftfreien Chromchlorürlösung durch Kalilauge als gelben Niederschlag erhält. Derselbe muss sorgfältig vor Luftzutritt bewahrt werden, ist an trockener Luft beständig, zersetzt sich beim Glühen in Chromoxyd, Wasserstoff und Wasser: $2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2 + H_2O$.

Das Hydroxydul löst sich nur wenig in concentrirten Säuren (MOBERG) (7).

2. Chromoxyduloxyd, Cr_3O_4 oder $CrO \cdot Cr_2O_3$, wird durch Electrolyse einer Chromchlorürlösung (s. oben) bei geringer Stromdichtigkeit erhalten (BUNSEN). Der durch Alkali aus einer Chromoxydulsalzlösung gefällte Niederschlag geht allmählich in dunkelbraunes Hydrat des Chromoxyduloxyds über, $Cr_3O_4 \cdot H_2O$ (PELIGOT) (8).

3. Chromoxyd, Cr_2O_3, bildet sich auf mancherlei Weise, beim Glühen höherer und niederer Oxyde des Chroms, sowie des Chromhydroxyds an der Luft,

beim Glühen der Alkalibi- und trichromate für sich oder im Wasserstoff, wobei ausserdem das normale Salz entsteht, beim Glühen des Chromchlorids an der Luft oder beim Erhitzen desselben mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre.

VAUQUELIN stellte es durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul dar. Auch die Ammoniumchromate hinterlassen beim Erhitzen Chromoxyd, z. B. $(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$ (MAUS) (9) HAYES) (10). Das so erhaltene Oxyd ist sehr locker und gleicht aufgerollten Theeblättern. Man stellt es auch dar durch Glühen von Kaliumchromat oder -bichromat mit Schwefel und Auslaugen der Schmelze mit Wasser (LASSAIGNE) (11). Nach MOSER ist das Oxyd auf diese Weise nur durch wiederholtes Ausglühen an der Luft schwefelfrei zu erhalten. DIETRICH giebt an (12), bei Anwendung von 5 Thln. eisenfreiem Kaliumbichromat und 1 Thl. Schwefel erhalte man die besten Resultate, nämlich 2·5 bis 2·75 Thle. reines Chromoxyd. Nach einem von WÖHLER (13) angegebenen Verfahren wird Kaliumbichromat mit gleichviel Salmiak im bedeckten Tiegel geglüht und das entstandene Chlorkalium ausgewaschen. Man kann das Kaliumbichromat auch mittelst Stärke durch Glühen reduciren (BARIAN) (15).

Das Chromoxyd ist entweder amorph oder krystallisirt. Das durch Schmelzen von Chromoxyd im Gebläsefeuer und Erstarrenlassen erhaltene (FREMY) (2) oder das nach WÖHLER durch Zersetzung des Chromoxychlorids, CrO_2Cl_2, in der Glühhitze erhaltene Oxyd (15) bildet metallglänzende, schwarze Kryställchen des hexagonalen Systems von der Härte des Korunds und dem Vol.-Gew. 5·61 (SCHRÖDER) (16).

Das amorphe, geglühte Oxyd ist grün, in der Glühhitze bräunlich. Stark geglühtes Oxyd ist in Säuren unlöslich, nur nach längerem Kochen löst es sich in conc. Schwefelsäure. Es wird durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in lösliches Kalium-Chromidsulfat, durch Schmelzen mit Alkalicarbonat und Salpeter in lösliches Alkalichromat umgewandelt.

Das Chromoxyd löst sich in schmelzenden Glasflüssen mit prachtvoll grüner Farbe, wird deshalb zur Herstellung grünen Glases und in der Porcellanmalerei verwendet.

4. Chromhydroxyde. a) Aus Chromoxydsalzlösungen, welche völlig alkalifrei sein müssen, wird durch Ammoniak ein hellblauer Niederschlag gefällt, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $Cr_2(OH)_6 + 4H_2O$ zeigt, also vierfach gewässertes Chromihexahydrat ist. Im luftverdünnten Raum verliert das Hydroxyd 3 Mol. Wasser und verwandelt sich in einer Wasserstoffatmosphäre auf 200° erhitzt, in $Cr_2O_2(OH)_2$ oder $Cr_2O_3 \cdot H_2O$; bei Rothgluth geht noch ein Mol. Wasser fort, sodass Cr_2O_3 bleibt. Das letztgenannte Hydroxyd ist in Säuren nur schwierig, in Salzsäure selbst beim Kochen gar nicht löslich. Das bei Gegenwart von Alkali gefällte Hexahydrat hält hartnäckig etwas Alkali zurück, ebenso der mit Salzsäure oder durch Kochen aus alkalischer Lösung gefällte Niederschlag. Chromhydroxyd wird aus Kaliumchromatlösung durch Kochen mit Kaliumpentasulfid oder auch mit Schwefelammonium gefällt. Nach CASTHELAZ und LEUNE wird schön grünes Chromhydroxyd aus grünen Chromoxydsalzlösungen durch Thonerdehydrat, Zinkhydroxyd oder Zink gefällt (17).

b) GUIGNET's Grün. Dies ist ein Chromitetrahydrat, $Cr_2O(OH)_4$. Es wird durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Kaliumbichromat und krystallisirter Borsäure und Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhalten, wobei das entstandene Chromiborat zersetzt wird. Die letzten Spuren Borsäure werden

durch Kochen mit Alkali entfernt (18). Das Kaliumbichromat lässt sich durch Chromsäure oder durch bei 100° getrocknetes Chromhydroxyd ersetzen, nur muss dann das Schmelzen durch erhöhten Borsäurezusatz erleichtert werden (SCHEURER-KESTNER (19). GUIGNET's Grün ist ein prachtvoll grünes Pulver, das als Malerfarbe und im Zeugdruck vielfach Verwendung findet. Es wurde von PANNETIER und BINET zuerst dargestellt; diese hielten ihr Verfahren aber geheim, und erst nach vielen Versuchen gelang es GUIGNET, dasselbe Grün darzustellen, worauf sein Verfahren nach erfolgter Patentirung bekannt wurde (20).

4. Lösliches Chromhydroxyd. Frisch gefälltes Chromhydroxyd löst sich in wässriger Chromchloridlösung zu einer grünen Flüssigkeit. Durch Dialyse dieser Lösung erhielt GRAHAM eine Flüssigkeit, welche auf 1 Mol. HCl 33 Mol. Cr_2O_3 enthielt. Die dunkelgrüne Lösung verändert sich nicht beim Kochen oder Verdünnen mit Wasser, gelatinirt aber unter Ausscheidung von gewöhnlichem Chromhydroxyd, sobald man geringe Mengen eines Salzes hinzusetzt (21).

5. Chromsäureanhydrid, Chromtrioxyd, CrO_3. Das Chromsesquioxyd kann leicht höher oxydirt werden. Wenn Chromoxyd mit einem Alkali, Alkalicarbonat oder Erdalkali bei Luftzutritt erhitzt wird, so absorbirt es noch unterhalb der Rothgluthtemperatur Sauerstoff; ebenso, wenn Nitrate, Chlorate oder andere Oxydationsmittel zugegen sind. Die gelbe Schmelze ist ein in Wasser lösliches Chromat. In wässriger, freies Alkali enthaltender Lösung kann das Chromoxyd höher oxydirt werden durch Kaliumpermanganat, Braunstein, Bleisuperoxyd, Chlor, Chlorkalk, Brom, Ferricyankalium und andere Oxydationsmittel.

Die chromsauren Salze haben eine gelbe bis rothe Farbe. Die Chromsäure ist eine zweibasische Säure, H_2CrO_4 oder $CrO_2{<}^{OH}_{OH}$, deren saure Salze indessen nicht existiren. Beim Ansäuern der Lösung eines neutralen Chromats entsteht eine Anhydro- oder Pyro-Chromsäure, $H_2Cr_2O_7$ oder $\begin{matrix} CrO_2{-}OH \\ {>}O \\ CrO_2{-}OH \end{matrix}$. Man kennt auch Tri- und Polychromate. Die freie Chromsäure, das Wasserstoffchromat, H_2CrO_4, ist nicht bekannt; freilich besitzt die wässrige Lösung des Chromsäureanhydrids saure Eigenschaften, entwickelt z. B. Kohlensäure aus den Carbonaten; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt aber das Anhydrid heraus.

Für die Darstellung des Chromtrioxyds sind verschiedene Methoden angegeben. Man destillirt Bleichromat mit Flussspath und conc. Schwefelsäure und zersetzt das gebildete Chromfluorid mit Wasser (UNVERDORBEN). Oder man zersetzt Silberchromat mit der entsprechenden Menge Salzsäure und dampft die Chromsäurelösung ein (THOMSEN) (22).

Am einfachsten verfährt man nach FRITZSCHE (23) so, dass man eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumbichromat mit dem anderthalbfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Beim Erkalten der heissgewordenen Lösung scheidet sich fast alles Chromtrioxyd in langen Nadeln aus. Dasselbe muss nach dem Abtrocknen auf porösen Thonplatten durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Dies Verfahren ist vielfach modificirt worden. Nach ZETTNOW (24) erhält man eine sehr gute Ausbeute, wenn man 300 Grm. Kaliumbichromat mit 500 Cbcm. Wasser und 420 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung erhitzt und stehen lässt. Nach 12 Stunden ist das gebildete saure Kaliumsulfat auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird auf 80—90° erhitzt und mit 250 Cbcm. Schwefelsäure und so viel Wasser versetzt, dass das anfänglich ausgeschiedene Chromtrioxyd sich

gerade wieder löst. Nach einigen Stunden giesst man die Mutterlauge von der ausgeschiedenen Krystallmasse ab und kann dann aus jener noch eine zweite und dritte Krystallisation erhalten. Die auf einem porösen Stein getrockneten Krystalle kann man nach BUNSEN (25) weiter reinigen, indem man sie auf einem Bimstein- oder Asbestfilter mit Hilfe der Wasserluftpumpe mit starker, untersalpetersäurefreier Salpetersäure wäscht und darauf in einem trocknen Luftstrome bei 60—80° trocknet.

Nach einer andern Methode kocht man Bariumchromat mit überschüssiger Salpetersäure, trennt die Flüssigkeit nach dem Erkalten vom auskrystallisirten Bariumnitrat, destilirt etwa die Hälfte der Salpetersäure ab und lässt erkalten, wobei noch einmal Bariumnitrat auskrystallisirt. Die jetzt barytfreie Flüssigkeit wird fast zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederum in Wasser gelöst und die Lösung eingedampft, bis nach wiederholter Operation alle Salpetersäure verjagt ist [SIEWERT (26), DUVILLIER (27)].

Das Chromtrioxyd, besonders das durch Schwefelsäure abgeschiedene, bildet schön carmoisinrothe, lange Nadeln, rhombische Prismen vom Vol.-Gew. 2·819 bei 20° (SCHAFARIK). Es schmilzt bei 193° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die bei 170 bis 172° zu einer schwarzrothen, glänzenden Krystallmasse erstarrt. Bei 250° tritt unter Sauerstoffentwicklung Zersetzung ein zu Sesquioxyd. An feuchter Luft zerfliesst das Anhydrid. Die wässrige Lösung ist concentrirt rothbraun, verdünnt citronengelb; dieselbe färbt Seide und Wolle direkt. Die Löslichkeit in Schwefelsäure wechselt mit der Concentration der letzteren und ist am geringsten bei einer Säure mit 84·5% H_2SO_4 (BOLLEY). In wasser- und alkoholfreiem Aether löst das Anhydrid sich ohne Veränderung.

Das Chromtrioxyd ist ein sehr energisches Oxydationsmittel. Selbst verdünnte Lösungen oxydiren schweflige Säure sofort zu Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zu Wasser, Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure. Bei der Berührung von Weingeist mit trocknem Anhydrid tritt Feuererscheinung ein. Auch Papier, Zucker, Oxalsäure reduciren Chromsäurelösung. Wenn diese Oxydationen bei Gegenwart freier Säure stattfinden, so verbindet diese sich mit dem entstehenden Chromoxyd. Bei Anwendung des häufig gebrauchten Oxydationsgemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure bildet sich Chromalaun als Nebenproduct. In neutraler Lösung scheiden sich sogen. Chromsuperoxyde als dunkle Niederschläge ab.

Wenn man zu einer nicht zu concentrirten wässrigen Lösung von Chromsäure Wasserstoffsuperoxyd setzt, so bildet sich eine indigoblaue Flüssigkeit, die sich alsbald unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. In concentrirten Lösungen tritt sofort Sauerstoffentwicklung auf ohne Bläuung. Schüttelt man die wässrige Lösung mit Aether, so nimmt dieser die blaufärbende Substanz auf; die blaue ätherische Lösung ist haltbarer als die wässerige, hinterlässt aber beim Verdunsten des Aethers Chromtrioxyd. Die Reaction ist so empfindlich, dass sie sowohl zum Nachweis der Chromsäure, als auch des Wasserstoffsuperoxyds benutzt wird. Den Körper, welcher diese von BAKESWIL entdeckte Blaufärbung hervorruft, hielt man bis vor Kurzem für Ueberchromsäureanhyrid Cr_2O_4. MOISSAN hat indessen jüngst nachgewiesen, dass derselbe eine Verbindung von Chromsäureanhydrid mit Wasserstoffsuperoxyd, $CrO_3 \cdot H_2O_2$, ist. Die ätherische Lösung gab beim Eindampfen im trockenen Vacuum bei —20° indigoblaue, ölige Tropfen. Bei der Bestimmung des aus einer ätherischen Lösung von bestimmtem Gehalt an

Cr entwickelten Sauerstoffs wurden Zahlen erhalten, welche obiger Formel entsprechen; ferner wurde Wasserstoff in dem Körper nachgewiesen.

6. Zwischen dem Chromsesquioxyd und der Chromsäure stehen noch einige Oxyde, die man als Chromsuperoxyde bezeichnet. Man kann dieselben auch als Chromsalze der Chromsäure ansehen.

a) $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ wurde von VAUQUELIN durch wiederholtes Eindampfen von Chromhydroxyd mit Salpetersäure und vorsichtiges Erhitzen zum Vertreiben der Salpetersäure erhalten. MAUS (9) hat es durch Digeriren von Chromhydroxyd mit wässriger Chromsäure dargestellt, sowie durch Fällen von Kaliumchromat mit einer Chromoxydsalzlösung.

$5K_2CrO_4 + Cr_2(SO_4)_3 = 3K_2SO_4 + 2K_2Cr_2O_7 + Cr_3O_6$.

Der hellbraune Niederschlag verliert bei längerem Waschen mit Wasser, besonders heissem, Chromsäure und wird zu Chromhydroxyd. Eine Lösung von Kaliumpyrochromat löst Stickoxyd, indem sie sich dunkel färbt, und scheidet allmählich einen braunen Niederschlag ab, der bei 250° getrocknet schwarz wird und die Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ hat. Auch ein Gemisch von Kaliumpyrochromatlösung und Alkohol scheidet im Licht einen braunen Ansatz ab, der bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot 6H_2O$ hat (VOGEL) (29).

b) $2Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ bildet sich, wenn der Dampf von Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2, durch ein nicht ganz bis zum Glühen erhitztes Rohr geleitet wird (WÖHLER), ferner auch, wenn Chromsäure auf über 300°, aber nicht zum Glühen erhitzt wird (GEUTHER und MERZ) (30), in Form kleiner, glänzender, violetgrüner Säulen vom Vol.-Gew. 4.

c) $3Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ entsteht beim Erwärmen verdünnter wässriger Chromsäure mit Alkohol, bis der Aldehydgeruch verschwunden ist. Der allmählich sich absetzende Niederschlag wird mit Wasser gekocht, bis Essigsäuregeruch auftritt, und mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Graubraunes Pulver, in Salz- und Salpetersäure leicht löslich; aus den Lösungen fällt Ammoniak Chromhydroxyd (TRAUBE) (31).

d) $Cr_2O_3 \cdot 3CrO_3$ entsteht nach DÖBEREINER beim Erhitzen von Chromsäure auf über 250°. Die schwarze Masse wird mit Wasser ausgekocht.

Glühhitze führt die Chromsuperoxyde unter Sauerstoff-Entwicklung in Chromoxyd über, beim Kochen mit Alkalilauge tritt Zerlegung in Chromhydroxyd und chromsaures Salz ein.

II. Halogenverbindungen.

1. Chromchlorür, $CrCl_2$, entsteht, wenn Chrommetall in Salzsäure gelöst oder in Chlorwasserstoffgas geglüht wird, ferner durch mässiges Erhitzen von Chromchlorid in einem Strome von trocknem, luftfreiem Wasserstoff, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht (MOBERG). Es bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche sich in luftfreiem Wasser unter Wärmeentwicklung mit blauer Farbe löst. Die Lösung wird rasch grün in Folge von Oxydation, wobei sich Chromoxychlorid Cr_2OCl_4 bildet. Dieselbe ist ein kräftiges Reductionsmittel; sie absorbirt auch Stickoxyd unter Braunfärbung. Eine blaue Lösung wird ferner durch allmähliche Auflösung von Zink in einer wässrigen Lösung von Chromchlorid oder Chromisulfat unter Wasserstoff-Entwickelung gebildet (LOEWEL) (75).

2. Chrombromür, $CrBr_2$, durch Erhitzen von Chrombromid im Wasserstoffstrom dargestellt, ist eine weisse, krystallinische Masse, welche dem Chlorür sehr ähnlich ist.

3. Chromchlorid, Cr_2Cl_6, bildet sich beim Verbrennen von metallischem Chrom in trocknem Chlorgase. Man stellt es dar — wie Aluminiumchlorid — durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chromoxyd und Kohle in einem trocknen Chlorstrome:

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 3CO + Cr_2Cl_6.$$

Das bei hoher Temperatur im Chlorstrom sublimirende Chlorid bildet schöne, pfirsichblüthrothe, glänzende Blättchen. Beim Erhitzen an der Luft gehen

sie unter Chlorentwickelung in Chromoxyd über. Durch Wasserstoff wird das Chlorid bei Rothgluth zu Chlorür und theilweise zu metallischem Chrom reducirt. Durch Schmelzen mit Salpeter und Alkalicarbonat wird es oxydirt. Das Chlorid wird weder von Säuren, noch von Alkalien angegriffen, es ist in kaltem und siedendem Wasser nahezu unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200° geht es in grünes, wasserhaltiges, leicht lösliches Chlorid über. Ebenso löst es sich in Wasser leicht zu grüner Flüssigkeit, wenn eine geringe Menge, weniger als 0·001 $\frac{0}{0}$, von Chromchlorür oder auch Kupferchlorür oder Zinnchlorür zugegen ist. Dieselbe grüne Lösung entsteht auch beim Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure. Bei langsamem Verdunsten scheiden sich daraus zerfliessliche, grüne Krystallnadeln des zwölffach gewässerten Chromchlorids, $Cr_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, ab, welche, nicht über 100° erhitzt, Krystallwasser abgeben und in sechsfach gewässertes Chlorid, $Cr_2Cl_6 \cdot 6H_2O$, übergehen. Dieses nimmt Wasser unter Erwärmung auf und zerfliesst an feuchter Luft. Werden die gewässerten Chloride im Chlor- oder Salzsäuregasstrom auf 250° erhitzt, so geben sie ihr Wasser ab und hinterlassen pfirsichblüthrothe, leicht lösliche Blättchen, welche bei höherer Temperatur als unlösliches Chlorid sublimiren. Durch Eindampfen der wässrigen Lösungen kann man ein wasserfreies Chlorid nicht erhalten, da bei 100° Salzsäure entweicht und basische Chloride von verschiedener Zusammensetzung und Löslichkeit zurückbleiben, welche bei höherer Temperatur völlig in Chromoxyd übergehen.

Das eben erwähnte violette, lösliche Chlorid giebt eine violette, wässrige Lösung. Aehnliche Lösungen erhält man durch Zersetzung des violetten Chromisulfats mittelst Chlorbariums, oder durch Fällung von Chromalaun mit Ammoniak und Lösung des Niederschlags in Salzsäure u. s. w. Durch einfaches Kochen geht die Lösung in die grüne Modification über. Die im reflectirten Licht smaragdgrünen Chloridlösungen sind im durchfallenden Licht röthlich.

4. Chrombromid, Cr_2Br_6, wird auf ähnliche Weise wie das Chlorid erhalten in Form schwarzer, glänzender Krystallschuppen, die schwach rothen Reflex zeigen und in durchfallendem Lichte olivengrün erscheinen. In seinen Eigenschaften steht es dem Chlorid nahe zur Seite. Die dunkelgrüne Lösung erhält man durch Lösen von Chromhydroxyd in Bromwasserstoffsäure.

5. Jodide des Chroms sind nicht bekannt.

6. Chromfluorid, Cr_2Fl_6, erhält man durch Auflösen von Chromhydroxyd in Flusssäure und Verdampfen der tiefgrün gefärbten Lösung als grüne, wasserhaltige, leicht lösliche Krystallmasse. Dieselbe lässt sich ohne Zersetzung trocknen, ist nach stärkerer Erhitzung kaum noch löslich in Wasser. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt das Fluorid und sublimirt bei stärkster Weissgluth in regulären, dunkelgrünen Octaedern (St. Claire Deville).

7. Sechsatomiges Chrom geht eine Fluorverbindung $CrFl_6$ ein. Dieses Chromhexafluorid entsteht durch Destillation eines Gemenges von einem chromsauren Salze, gewöhnlich Bleichromat, und Flussspath mit Schwefelsäure in einer Blei- oder Platinretorte:

$$3CaFl_2 + PbCrO_4 + 4H_2SO_4 = CrFl_6 + PbSO_4 + 3CaSO_4 + 4H_2O.$$

Es entweichen orangerothe Dämpfe, die ziemlich schwer zu einer niedrig siedenden, blutrothen Flüssigkeit zu condensiren sind. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute sehr heftig an. An feuchter Luft bildet das Fluorid gelbe Nebel, indem es sich mit Wasser zu Fluorwasserstoff und Chromsäureanhydrid zersetzt:

$$CrFl_6 + 3H_2O = CrO_3 + 6HFl.$$

III. Chromoxyhaloide.

Beim Erhitzen des gewässerten Chromchlorids auf 120° bleibt ein blassrother, zerfliesslicher Rückstand (Moberg), vielleicht $Cr_2Cl_5(OH) \cdot 4H_2O$ (Schiff) (32).

Beim Erhitzen des Chlorids auf 150°, so lange noch Salzsäure fortgeht, bleibt ein graurothes Pulver, welches mit wenig Wasser übergossen, einen rosen-

rothen Rückstand hinterlässt, in warmem Wasser aber vollständig löslich ist. Die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten einen dunkelrothen Rückstand $Cr_2Cl_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$.

Wenn Chromchloridlösung mit Chromhydroxyd digerirt wird, so färbt sich dieselbe dunkelgrün und giebt, bei 70—80° verdampft, schwarzgrüne, amorphe, glänzende Massen, die in Wasser erst zu Pulver zerfallen, dann sich lösen. Die Zusammensetzung ist $Cr_2Cl_2(OH)_4 \cdot 5H_2O$ (SCHIFF).

Beim Glühen der Oxychloride bleibt Chromoxyd.

Chromylchlorid, Chromacichlorid, Chlorchromsäure, CrO_2Cl_2. Diese, zuerst von THOMSON (33), später von BERZELIUS und WÖHLER (34) und von H. ROSE (35), der ihre Zusammensetzung feststellte, näher untersuchte Verbindung wird durch Zersetzung eines geschmolzenen Gemenges von 10 Gw.-Thl. Kochsalz und 12 Gw.-Thl. Kaliumdichromat mit 30 Gw.-Thl. conc. Schwefelsäure und Rectification des Destillats in einem Kohlensäurestrome dargestellt:

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 6H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 3H_2O + 2CrO_2Cl_2,$$

oder mit monochromsaurem Kalium:

$$K_2CrO_4 + 2NaCl + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + CrO_2Cl_2.$$

Das entstandene Wasser muss durch überschüssig zugesetzte Schwefelsäure gebunden werden können.

Ferner bildet der Körper sich bei Destillation eines wasserfreien Gemenges von Chromsäure und Eisenchlorid (GEUTHER) (36); von Chromsäure und Chromchlorid (GEUTHER) (30); bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chromsäure oder Kaliumchromat (SCHIFF) (37); beim Einleiten von Salzsäuregas in Schwefelsäure, in welcher Chromsäure vertheilt ist (HENRY) (38); bei Einwirkung von Pyroschwefelsäurechlorid auf chromsaure Salze (ROSENSTIEHL).

Das Chromacichlorid ist eine dunkelrothe, bei auffallendem Licht fast schwarze Flüssigkeit, die an der Luft raucht, bei 25° das Vol.-Gew. 1·92 hat (THORPE) (40) und bei 118° (corr.) siedet. Die Dampfdichte, auf Luft als Einheit bezogen, ist 5·39 (BINEAU, CARSTANJEN) (41). Durch ein glühendes Rohr geleitet zerfällt es in krystallisirendes Chromoxyd, Chlor und Sauerstoff (WÖHLER). Es wirkt stark oxydirend, so dass es bei leicht oxydablen Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelwasserstoff, Alkohol und anderen organischen Verbindungen Explosionen oder Entflammungen hervorruft. Mit Essigsäure verdünnt wirkt es auf Kohlenwasserstoffe zugleich oxydirend und chlorirend. Mit Wasser zersetzt es sich sofort zu Chromsäureanhydrid und Salzsäure:

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl.$$

Im zugeschmolzenen Glasrohre auf 180 bis 190° erhitzt, zerfällt es in Chlor und Trichromylchlorid, $Cr_3O_6Cl_2$, ein schwarzes, amorphes, an der Luft zerfliessliches Pulver (THORPE) (40): $3CrO_2Cl_2 = Cr_3O_6Cl_2 + 4Cl$. Dieser Körper entsteht auch, wenn Jod in Chromacichlorid gelöst und die Masse destillirt wird, wobei Chlorjod entweicht:

$$3CrO_2Cl_2 + 4J = Cr_3O_6Cl_2 + 4JCl \text{ (MAC IVOR) (42).}$$

IV. Schwefel-, Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen.

1. Chromsulfür, Chromosulfid, CrS, ist als schwarzes Mineral, Daubrelit genannt, in einem mexikanischen Meteoreisen gefunden worden (LAWRENCE SMITH). Chromchlorürlösung liefert mit Schwefelkalium oder Schwefelammonium einen schwarzen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, der vermuthlich CrS ist.

2. Chromsulfid, Chromisulfid, Chromsesquisulfid, Cr_2S_3, entsteht, wenn Schwefelkohlenstoffdampf über weissglühendes Chromoxyd geleitet wird (H. ROSE); ferner beim Glühen

von Chromchlorid, Chromoxyd, Chromtrioxyd im Schwefelwasserstoffstrome; beim Schmelzen von Chromoxyd oder Kaliumchromat mit Fünffach-Schwefelkalium; beim Glühen von Kaliumchromat mit Schwefelkohlenstoffdampf. Es bildet grau-schwarze, metallglänzende, biegsame Blättchen von 3·77 Vol.-Gew. (SCHAFARIK). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu grünem Oxyd. Unlöslich in Wasser, wird es auch von concentrirten Säuren nur schwierig angegriffen. Auf nassem Wege lässt sich das Sulfid nicht erhalten, da Lösungen von Chromisalzen, gerade wie Aluminiumsalzlösungen, durch lösliche Sulfide so zersetzt werden, dass sich unter Freiwerden von Schwefelwassserstoff das Hydroxyd bildet:

$$Cr_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Cr(OH)_6 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

3. Chromnitrid, Stickstoffchrom, Cr_2N_2, entsteht, wenn metallisches Chrom anhaltend und unter wiederholtem Zerreiben im Stickgas zur Weissgluth erhitzt wird und das erhaltene Produkt durch kochende Salzsäure von überschüssigem Chrom befreit wird (BRIEGLEB u. GEUTHER) (45), oder wenn wasserfreies Chromchlorid in Ammoniakgas erhitzt wird (SCHRÖTTER) (46), auch wenn ein Gemenge von Chromchlorid und Salmiak im Wasserstoffstrom erhitzt wird, ohne dass Rothgluth dabei erreicht wird (UFER) (47).

Es ist ein schwarzes, schweres Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft auf 200° verbrennt, selbst von schmelzendem Kalihydrat kaum angegriffen wird. Mit Kaliumnitrat oder -chlorat verpufft es heftig unter Entwickelung von Stickgas. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird es nicht verändert; in Chlorgas erhitzt bildet es violettes Chlorid und Stickstoff, wobei anfänglich schwache Explosionen, vielleicht infolge der Bildung von Chlorstickstoff, auftreten. Trockener Chlorwasserstoff zersetzt es bei Rothgluth in violettes Chlorid und Salmiak. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen es nicht an, conc. Schwefelsäure verwandelt es in Chromammoniumsulfat.

4. Chromphosphid, Cr_2P_2, entsteht durch Ueberleiten von Phosphorwasserstoffgas über erhitztes Chromchlorid (H. ROSE) (48): $Cr_2Cl_6 + 2PH_3 = Cr_2P_2 + 6HCl$, oder indem man Phosphordampf über glühendes Kaliumchromat leitet und die unter Feuererscheinung gebildete Masse mit Wasser auslaugt (MARTIUS) (49), oder indem man ein Gemisch von Chromoxyd, Phosphorsäure und Kohle glüht. Es bildet ein graues, krystallinisches, metallisch glänzendes Pulver, das sehr schwer schmelzbar ist und im Sauerstoffstrom zu Chromiphosphat verbrennt.

V. Sauerstoffhaltige Salze.

A. Chromosalze, Chromoxydulsalze. Diese Salze sind ausserordentlich veränderlich; sie nehmen an der Luft Sauerstoff auf und verwandeln sich in grüne Chromisalze. Sie lösen Stickoxyd mit dunkelbrauner Farbe.

1. Chromosulfat, schwefelsaures Chromoxydul, $CrSO_4$, ist in der Lösung enthalten, welche man durch Behandlung von Chrommetall mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss erhält (PELIGOT) (80). In festem Zustande ist das Salz nicht bekannt. Die mit Ammoniak und Salmiak versetzte Lösung absorbirt Sauerstoff, Stickoxyd, auch Acetylen. Mit Kaliumsulfat liefert die Lösung ein Doppelsalz, das sich auf Zusatz von Alkohol in schön blauen, rhombischen Prismen, $K_2SO_4 \cdot CrSO_4 + 6H_2O$, abscheidet. Dieselben werden an der Luft unter Sauerstoff-Absorption grün.

2. Chromosulfit, schwefligsaures Chromoxydul. Aus Chromchlorürlösung wird durch schwefligsaures Kalium ein ziegelrother Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation rasch braun und dann blaugrün wird (MOBERG) (50).

3. Chromophosphat, phosphorsaures Chromoxydul, $CrHPO_4$ oder $Cr_3(PO_4)_2$, wird aus Chromchlorürlösung durch Dinatriumphosphat als blaues Pulver gefällt, welches an der Luft grün wird.

4. Chromocarbonat, kohlensaures Chromoxydul, $CrCO_3$, wird durch Fällen des Chlorürs mit Natriumcarbonat erhalten; in der Kälte entsteht ein gelber bis grünblauer, in der Wärme ein rothbrauner Niederschlag (MOBERG).

B. Chromisalze, Chromoxydsalze. Die Chromosalze existiren in zwei verschiedenen Modificationen; sie sind entweder grün oder violet, ohne dass die chemische Zusammensetzung eine andere sei. Die grüne Modifikation entsteht immer, wenn man ein Chromisalz bei 100° darstellt oder die Lösung eines violetten Salzes zum Sieden erhitzt. Die violette Art entsteht immer in der

Kälte; meistens werden die Lösungen der grünen Salze nach einiger Zeit violett. Die violetten Salze krystallisiren, die grünen nicht.

1. Chrominitrat, salpetersaures Chromoxyd, $Cr_2(NO_3)_6$, erhält man durch Auflösen des Hxdroxyds in Salpetersäure. Ist ersteres im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich ein basisches Nitrat. Die grüne Lösung liefert beim Abdampfen keine Krystalle. Auf Zusatz von Salpetersäure geht die grüne Lösung in violett über. Das normale Salz krystallisirt auf Zusatz von viel Salpetersäure zur Lösung in purpurfarbenen Prismen, $Cr_2(NO_3)_6 + 8H_2O$, die bei 36° zur dunkelgrünen Flüssigkeit schmelzen (ORDWAY) (52). Bei Wasserbadhitze geht das Salz in ein basisches Nitrat $Cr_2(NO_3)_4(OH)_2 + 11H_2O$ über, welches eine dunkelgrüne, zähe, in Wasser lösliche Masse bildet und bei stärkerem Erhitzen noch basischere Nitrate, schliesslich chromsaures und salpetersaures Chromoxyd liefert.

2. Chromisulfit, schwefligsaures Chromoxyd, $Cr_2(SO_3)_3$. Chromhydroxyd löst sich in wässriger schwefliger Säure mit grüner Farbe. Durch Alkohol wird die Lösung weisslichgrün gefällt (MUSPRATT) (53). Beim Kochen der Lösung fällt ein grünes basisches Salz aus. Nach BERTHIER fällen die schwefligsauren Alkalien selbst bei längerem Kochen die Chromisalze nicht (54).

3. Chromiselenit, selenigsaures Chromoxyd. Ein basisches Salz wird aus Chromalaunlösung durch selenigsaures Natrium als amorpher grüner Niederschlag gefällt. Dasselbe verwandelt sich, mit 3 Mol. wässriger seleniger Säure behandelt, bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in neutrales Salz, kleine Krystalle von der Zusammensetzung $Cr_2(SO_3)_3 \cdot 15H_2O$ (NILSON). Wird das Salz mit überschüssiger Säure behandelt, so bilden sich unlösliche saure Salze.

4. Chromisulfat, schwefelsaures Chromoxyd, $Cr_2(SO_4)_3$.

a) Violettes Sulfat. Man bereitet dieses Salz, indem man 8 Gew.-Thle. bei 100° getrocknetes Chromhydroxyd mit 8—10 Gew.-Thln. conc. Schwefelsäure in einem geschlossenen Gefässe digerirt. Die Masse absorbirt allmählich Feuchtigkeit und geht aus der grünen in die violette Modifikation über, indem sie ein blaugrünes Krystallaggregat bildet. Man löst die Masse in Wasser und fällt mit starkem Alkohol das violette Salz, während das grüne und die überschüssige Säure in Lösung bleiben. Man löst wiederum in Wasser und setzt Alkohol zu, bis eben ein Niederschlag zu erscheinen anfängt. Man bringt dann eine angefeuchtete Membran auf die Mündung des Gefässes, durch welche das Wasser langsam verdunstet, während der sich allmählich concentrirende Alkohol die Bildung regelmässiger Oktaeder bewirkt, welche im reflectirten Licht rothviolett und im durchfallenden Licht granatroth erscheinen. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ [SCHROETTER (55)], nach SIEWERT (56) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, welche letztere Formel derjenigen des natürlichen neutralen Aluminiumsulfats (Haarsalz) analog ist. Wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser — 100 Gew.-Thle. bedürfen nur 83 Gew.-Thle. kaltes Wasser zur Lösung — kann man die Krystalle nicht gut durch freiwillige Verdunstung der wässrigen Lösung erhalten.

b) Grünes Sulfat bildet sich aus dem violetten, wenn dieses auf 100° erhitzt wird, wobei dasselbe zunächst in seinem Krystallwasser schmilzt und 10 Mol. Wasser verliert. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chromoxyd in der Wärme. Infolge seiner grossen Löslichkeit in Alkohol kann es von dem violetten Salz getrennt werden. Aus der wässrigen Lösung wird die Schwefelsäure durch Chlorbarium nicht vollständig gefällt.

c) Rothes unlösliches Sulfat. Ein wasserfreies Chromisulfat, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist, erhält man durch Erhitzen eines der vorhergehenden Sulfate mit Schwefelsäure, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure

zu entwickeln anfangen. Bei grossem Ueberschuss der Säure trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein pfirsichblüthrothes Pulver ab, das beim Erkalten blasser wird (SCHRÖTTER) (55).

Mit wenig Säure erhält man eine durchscheinende dickliche Masse von hellgelber Farbe, die nach dem Verdampfen der Säure das rothe Sulfat hinterlässt.

Dies Salz ist sehr stabil; auch Alkalien greifen es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; beim Kochen mit Kalilauge und durch schmelzendes Kalihydrat wird es allmählich zersetzt. Durch hohe Wärmegrade wird es in Chromoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Nach den Untersuchungen von TRAUBE (57) ist dieser Körper ein saures Sulfat von der Formel $2Cr(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$.

Die Lösung des neutralen Salzes giebt bei Ammoniakzusatz oder beim Digeriren mit Chromhydroxyd basische Salze von verschiedener Zusammensetzung. Ein Salz $Cr_2(SO_4)_2(OH)_2$ entsteht nach SCHRÖTTER beim Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Chromhydroxyd bis fast zum Verschwinden der sauren Reaction. Die durch Eintrocknen bei 60° erhaltene dunkelgrüne Masse enthält 4 Mol. Wasser (SCHIFF) (32). Dieselbe löst sich leicht in Wasser. Aus der concentrirten Lösung fällt auf Wasserzusatz ein basischeres Salz.

Wenn man verdünnte Schwefelsäure in der Kälte oder violettes normales Sulfat in kochender wässriger Lösung mit Chromhydroxyd digerirt, so enthält das grüne Filtrat $5Cr_2O_3 \cdot 8SO_3$ oder $4Cr_2(SO_4)_2(OH)_2 + Cr_2(OH)_6$ (SIEWERT)(56).

5. Das neutrale Chromisulfat vereinigt sich mit den Sulfaten der Alkalimetalle zu Doppelsalzen, welche vollständig den Alaunen entsprechen (vergl. Bd. I, pag. 505), in regulären Oktaedern mit 24 Mol. Wasser krystallisiren und Chromalaune genannt werden.

Ammoniumchromisulfat, $(NH_4)_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, wird durch Vermischen der entsprechenden Sulfatlösungen und Krystallisirenlassen erhalten (MITSCHERLICH). Es bildet violette, im durchfallenden Lichte prächtig rubinrothe Oktaeder von 1·728 Vol.-Gew. (PETTERSSON), schmilzt bei 100° zu einer grünen Flüssigkeit, entwickelt dabei 18 Mol. Wasser und erstarrt zu einer hellgrünen Masse, die erst bei 300° das übrige Wasser verliert. Die wässrige Lösung färbt sich bei 75 bis 80° grün und liefert dann beim Verdunsten keine Krystalle mehr.

6. Ein Ammoniumchromiselenat, isomorph mit dem vorigen, vom Vol.-Gew. 1·984 hat PETTERSSON dargestellt.

7. Thonerde-Chromoxydsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot Cr_2(SO_4)_3$, entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Aluminiumchlorid und 2 Mol. Chromsäure mit Schwefelsäure bis auf 200°, wobei ein saures Salz $Al_2(SO_4)_3 \cdot Cr_2H_2(SO_4)_4$ sich in blassgrünen Krystallen abscheidet, die bei 120° getrocknet werden. Das in Wasser unlösliche Salz verliert bei dunkler Rothgluth Schwefelsäure und wird zu normalem Salz (ETARD) (58).

Die Doppelverbindungen mit den Sulfaten anderer Metalle s. bei diesen.

8. Chromihypophosphit, unterphosphorigsaures Chromoxyd, $Cr_2(PO_2H_2)_6 + 3H_2O$ wird durch Zersetzen von Bariumhypophosphit mit Chromsulfat und Abdampfen der Lösung erhalten. Es bildet eine dunkelgrüne, amorphe Masse, die bei 200° 3 Mol. Wasser verliert und dann nicht mehr in Wasser löslich ist (WURTZ) (59).

9. Chromiphosphit, phosphorigsaures Chromoxyd, durch Fällen einer wässrigen Lösung von Chromchlorid mit einer Lösung von phosphorigsaurem Ammoniak erhalten. Das lockere grüne Pulver entwickelt beim Glühen phosphorfreien Wasserstoff (H. ROSE) (60).

10. Chromiphosphate.

a) Orthophosphorsaures Chromoxyd. Beim Eingiessen einer Lösung von Natrium-

phosphat (Na_2HPO_4) in überschüssige Chromalaunlösung entsteht ein voluminöser, violetter Niederschlag $Cr_2(PO_4)_2 + 2H_2O$, der bei 100° 7 Mol. Wasser verliert und grün wird. Wenn man umgekehrt zu Natriumphosphatlösung Chromalaunlösung setzt, so bildet sich ein grünlicher flockiger Niederschlag, $Cr_2(PO_4)_2 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG) (61). Grüne Chromoxydsalzlösungen werden durch Natriumphosphat erst nach einiger Zeit gefällt. Das grüne Phosphat wird beim Glühen blauschwarz, ist in Mineralsäuren wie in fixen Alkalien löslich, unlöslich in Essigsäure.

b) Chrompyrophosphat, $Cr_4(P_2O_7)_3$, wird durch doppelte Zersetzung als schmutzigrother, bei 100° als blassgrüner Niederschlag gefällt. Bei 130° verliert derselbe 7 Mol. Wasser. Das Salz ist in starken Mineralsäuren, auch in Natriumphosphat löslich (SCHWARZENBERG) (62).

c) Chromimetaphosphat, $Cr_2(PO_3)_6$, durch Auflösen von Chromhydroxyd in verdünnter Phosphorsäure, Verdampfen und Erhitzen der Masse auf 316° erhalten. Der schön grüne Körper ist in Säuren unlöslich (MADDRELL) (63). Derselbe wird wohl als grüne Farbe benutzt.

11. Chromhydroxyd-Ammoniaksalze. Das aus Lösungen der violetten Modificationen der Chromisalze durch Ammoniak gefällte, nicht ausgewaschene Hydroxyd (Metachromoxyd) löst sich mit rothvioletter Farbe in einem Gemisch von Salmiak und Ammoniak. Nach FRÉMY (76) wird durch Alkohol aus dieser Lösung ein schön violetter Niederschlag von der Zusammensetzung $12NH_3$, $3Cr_2O_3$, $4HCl$ gefällt, der sich leicht in Wasser löst. In der Lösung wird weder Chlor noch Chrom durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt. Die Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak und scheidet Chromhydroxyd ab.

Die rothe Metachromoxydlösung scheidet an der Luft allmählich ein amorphes, violettes Pulver ab von der Zusammensetzung $2NH_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot 12H_2O$, welches durch kochendes Wasser zersetzt wird. Bei der Einwirkung von Säuren liefert diese Verbindung Salze, in welchen FRÉMY eine ammoniakalische Chrombase annimmt von der Formel $8NH_3 \cdot Cr_2O_3$, die er Roseochromoxyd nennt, so dass das in rosenrothen regulären Oktaedern krystallisirende Roseochromchlorid, $8NH_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot 6HCl$ oder $(Cr_2 8NH_3) \cdot Cl_6$ (CLEVE), zusammengesetzt ist. Die aus diesen Salzen gefällte Base Chromtetraammoniumhydroxyd, $(Cr_2 8NH_3) \cdot (OH)_6$, ist sehr unbeständig.

Diese Verbindungen, sowie die, welche man durch Fällen von Chromnitrat und -sulfat, durch Ammoniak, Lösen des Niederschlags in Ammoniak und Ammoniumnitrat, bezw. -sulfat und Fällen der Lösung mit Weingeist erhält, sind auch von CLEVE (17) untersucht worden.

Analoge Jod- und Bromverbindungen, z. B. Chromtetraammoniumbromid, $(Cr_2 8NH_3) \cdot Br_6 \cdot 2H_2O$, sind ebenfalls von CLEVE dargestellt worden.

C. Chromate. Die Chromsäure, H_2CrO_4, die in isolirtem Zustande nicht bekannt ist, bildet normale Salze. Die sogen. sauren Salze leiten sich von der Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ ab; ferner giebt es tri- und tetrachromsaure Salze, sowie zahlreiche basische Salze. Die neutralen Salze sind im Allgemeinen gelb, die Dichromate orange bis roth. Die normalen Alkalichromate werden beim Glühen nicht verändert, aus den Salzen mit schwacher Base wird Sauerstoff entwickelt unter Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickeln die Chromate die Hälfte ihres Sauerstoffs, während Chromisulfat und ein anderes Sulfat zurückbleiben. Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, viele organische Stoffe etc. führen die Chromsäure ebenfalls in Chromoxyd über. Mit Salzsäure erwärmt entwickeln die Chromate Chlor, mit Kochsalz und Schwefelsäure Chromacichlorid. Die Chromate bilden zahlreiche, oft complicirt zusammengesetzte Doppelsalze.

1. Ammoniumchromat, $(NH_4)_2CrO_4$, wird durch Verdunsten von Chromsäurelösung mit überschüssigem Ammoniak erhalten. Es bildet citrongelbe, leicht

lösliche Nadeln; bei wiederholtem Abdampfen fällt aus der Lösung etwas braunes Oxyd. Wenn das Salz rasch erhitzt wird, so verwandelt es sich unter Feuererscheinung in grünes Chromoxyd.

2. Ammoniumdichromat, saures, chromsaures Ammoniak, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, erhält man durch Abdampfen einer Chromsäurelösung, die zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt ist. Es bildet grosse, granatrothe Krystalle des monoklinen Systems. Dieselben zersetzen sich noch unter Glühhitze; wenn man sie an einem Punkte anzündet, so pflanzt sich die Zersetzung unter lebhafter Feuererscheinung durch die ganze Masse fort, indem sich sehr voluminöses, aufgerollten Theeblättern gleichendes, grünes Chromoxyd bildet.

3. Ammoniumtrichromat, $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, entsteht, wenn das vorige Salz in Salpetersäure oder in Chromsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft wird. Die dunkelrothen rhombischen Säulen lösen sich sehr leicht in Wasser, wobei sie in Chromsäure und Dichromat zerfallen. Bei 110 bis 120° wird das Salz schwarzbraun, verpufft bei stärkerem Erhitzen lebhaft und hinterlässt grauschwarzes Chromoxyd.

4. Bariumchromat, $BaCrO_4$, wird aus Bariumlösungen durch neutrale oder dichromsaure Alkalien als blassgelber Niederschlag gefällt; wird durch heisse Schwefelsäure oder Alkalisulfate nur schwierig zersetzt, leichter durch Kochen mit Natriumcarbonat (H. Rose) (64). Es ist in Wasser fast unlöslich, leicht in Salpetersäure, Salzsäure, Chromsäure, auch in weinsauren oder citronsauren Alkalien (Fleischer) (65).

5. Bariumdichromat, $BaCr_2O_7$, scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung des vorigen Salzes in Chromsäure als dunkelgelbe Krystallisation aus; es verliert bei 120° 2 Mol. Krystallwasser (Zettnow) (66).

6. Calciumchromat, $CaCrO_4$, wird durch Lösen von Calciumcarbonat in wässriger Chromsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Das gelbe Salz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche es erst bei starkem Glühen verliert; beim Erhitzen wird es zinnoberroth. 1 Thl. bedarf 241 Thle. Wasser zur Lösung (Sievert) (67), nach Schwarz (68) 34 Thle.

7. Calciumdichromat, $CaCr_2O_7$, bildet sich beim Lösen der entsprechenden Menge Kalk oder des vorigen Salzes in Chromsäure und Verdunsten der Lösung. Die Krystallschüppchen sind anfänglich roth, werden bald gelbbraun. Das Salz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, die es beim Erhitzen ausgiebt; darauf schmilzt es zu rothbrauner Flüssigkeit (Vauquelin, Bahr) (69).

8. Chromchromat, $Cr_2O_2 \cdot CrO_4$, entsteht durch allmähliches Zusetzen von neutraler Chromisalzlösung zu normalem Kaliumchromat. Hellbrauner Niederschlag, s. oben, pag. 13.

9. Aluminiumchromat. Das neutrale Salz wird durch Fällen von Alaunlösung mit neutralem Kaliumchromat erhalten. Dichromsaures Kalium fällt Alaunlösung nicht. Durch Auflösen von Thonerdehydrat in wässriger Chromsäure und Abdampfen erhält man eine harzähnliche Masse.

10. Berylliumchromat. Berylliumhydroxyd löst sich in wässriger Chromsäure; die tiefrothe Flüssigkeit ist aber nicht zur Krystallisation zu bringen. Aus Berylliumsulfatlösung wird durch neutrales Kaliumchromat ein gelbes, basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung gefällt (Atterberg) (70).

11. Cerchromat. Kohlensaures Ceroxydul löst sich in wässriger Chromsäure; aus der Lösung fällt allmählich ein gelbes Pulver nieder; aus der Mutterlauge scheidet sich Dichromat ab, welches auch durch Fällen einer Ceroxydulsalzlösung mit Kaliumdichromat erhalten wird (Berzelius, John) (78).

12. Cadmiumchromat. Eine Lösung von Cadmiumoxyd in Chromsäure krystallisirt nicht beim Verdampfen. Der durch neutrales Kaliumchromat in Lösungen von Cadmiumsalzen hervorgebrachte Niederschlag ist, nachdem er mit Wasser ausgekocht worden, bis er die Farbe nicht mehr verändert, ein basisches Salz von der Formel $CdCrO_4 \cdot Cd(OH)_2$. Die Verbindung ist lebhaft orange.

13. Bleichromat, $PbCrO_4$, kommt als Rothbleierz in rothen, glänzenden, monoklinen Prismen vom Vol.-Gew. 5·9 bis 6·1 und Härte 2·5 bis 3 in der Natur vor; Fundorte sind in Sibirien, im Ural, in Brasilien, Ungarn und auf den Philippinen. Das Mineral ist künstlich durch heftiges Erhitzen von Bleichlorid mit Kaliumchromat, sowie durch Diffusion von Bleinitrat und neutralem Kaliumchromat ineinander dargestellt werden (DREVERMANN) (71).

Beim Vermischen einer Bleilösung mit neutralem oder zweifach chromsaurem Kalium entsteht ein schön gelber Niederschlag, welcher als Chromgelb ein häufig angewendeter Farbstoff ist.

Das Bleichromat ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure sowie in Alkalien löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und verwandelt sich unter Sauerstoffabgabe in ein Gemisch von Chromoxyd und basischem Bleichromat. In der Rothgluth oxydirt es alle organische Verbindungen, wird deshalb zweckmässig zur Elementaranalyse derselben angewendet, besonders wenn die Körper chlorhaltig sind, da das entstandene Chlorblei bei Rothgluth nicht flüchtig ist.

Das Chromgelb kommt in etwa 40 Sorten unter verschiedenen Namen, wie Parisergelb, Leipzigergelb, Kaisergelb, Neugelb, Citrongelb u. s. w. im Handel vor. Als Beimischung zur Herstellung der helleren Sorten dient hauptsächlich Bleisulfat. Solche Nüancen erhält man, indem man Bleiweiss mit Kaliumchromat erwärmt oder Bleinitratlösung mit einer schwefelsäurehaltigen Lösung von Kaliumdichromat fällt. Kölner Gelb ist ein Gemenge von Chromgelb, Bleiweiss und Schwerspath.

14. Basisches Bleichromat, $PbCrO_4 \cdot PbO$ oder Pb_2CrO_5, wird aus dem vorigen Salz erhalten, wenn man dasselbe mit kalter Natronlauge behandelt oder mit einer Lösung von normalem Kaliumchromat kocht. Als prächtig zinnoberrothes Pulver wird es dargestellt, indem man Chromgelb in geschmolzenen Salpeter bei nicht zu hoher Temperatur einträgt und die Masse nach dem Erkalten auswäscht (LIEBIG und WÖHLER) (72).

Beim Digeriren von gelbem Bleichromat mit einer zur völligen Umwandlung in basisches Salz unzureichenden Menge Alkali oder neutralem Kaliumchromat entstehen orangefarbene Gemenge von neutralem und basischem Bleichromat, sogen. Chromorange. Dieses, wie das Chromroth sind beliebte Farbstoffe, welche im Grossen durch Behandlung von Chromgelb (auch auf Baumwolle) mit Kalkmilch oder Kalilauge oder durch Fällen einer Bleilösung mit alkalischen Lösungen von Kaliumchromat dargestellt werden. Grüne Farben werden durch Mischen von Chromgelb und Berliner Blau hergestellt.

Ein Bleidichromat existirt nicht.

Die Chromate der übrigen Metalle s. bei diesen.

D. Chlorochromate. Das Radikal Chromyl, CrO_2, der Chromsäure $CrO_2(OH)_2$ ist in dem Chromacichlorid, $CrO_2(Cl)_2$, mit 2 At. Chlor anstatt mit 2 Hydroxylgruppen verbunden, sodass letzterer Körper als das Chlorid der Chromsäure angesehen werden kann. Zwischen beiden Verbindungen steht noch eine der Chlorsulfonsäure $SO_2(OH)Cl$ entsprechende einbasische Säure, welche sich

von der Chromsäure dadurch ableitet, dass in dieser nur eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist, $CrO_2{<}^{Cl}_{OH}$. Dieselbe ist ebenso wenig wie die Chromsäure in freiem Zustande bekannt; Salze derselben sind indess von PÉLIGOT (78) dargestellt worden.

Im Allgemeinen entstehen dieselben durch Behandlung neutraler Chromate mit Chromacichlorid und wenig Wasser:

$$CrO_2{<}^{OR}_{OR} + CrO_2{<}^{Cl}_{Cl} = 2CrO_2{<}^{OR}_{Cl}.$$

Ammoniumchlorochromat, $(NH_4)CrClO_3$, bildet sich auch, wenn Chromacichlorid zu concentrirter Salmiaklösung gesetzt wird. Es bildet rothe Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

Das besser untersuchte Kaliumsalz s. bei diesem Metall.

Das Trichromylchlorid wird von THORPE als chlorchromsaures Chromoxydul $Cr(CrClO_3)_2$ angesehen.

Es sind auch die Kaliumsalze der Bromchromsäure, Jodchromsäure und Fluorchromsäure bekannt, welche durch Einwirkung concentrirter Bromwasserstoffsäure auf gesättigte Kaliumdichromatlösung entstehen.

Durch Einwirkung einer wasserfreien ätherischen Ammoniaklösung auf Kaliumchlorochromat entsteht das Kaliumsalz der Amidochromsäure, $CrO_2{<}^{NH_2}_{OK}$, wasserlösliche, granatrothe Prismen (HEINTZE) (74).

Technische Verwendung und Darstellung der Chromverbindungen.

In grösster Menge wird das rothe Kaliumdichromat gebraucht, minder häufig das normale gelbe Kaliumchromat. Die Salze dienen vor allem zur Darstellung von Chromgelb, Chromorange, Chromzinnober (Bleichromat), welche wichtige Druck- und Zeugfarben sind; ferner zur Schwarzfärberei mit Blauholz, zur Darstellung von Vert Guignet, von Chromoxyd und Quecksilberchromat für die Porcellan- und Glasmalerei. Als Oxydationsmittel wird Kaliumchromat vielfach in der Färberei gebraucht, z. B. als Bestandtheil der Beizen, welche auf mit Indigo gefärbten Zeugen weisse Muster hervorbringen, auch in der Theerfarbenfabrikation, ferner als Bestandtheil von Zündmassen, zum Bleichen von Fetten und zu manchen andern Oxydationen. Wird Leim oder Gelatine mit Kaliumdichromat versetzt und dem Licht ausgesetzt, so wird die Masse in Wasser unlöslich. Von dieser Eigenschaft wird in der Photographie, überhaupt in den graphischen Vervielfältigungsverfahren, Gebrauch gemacht. Neuerdings wird das Kaliumdichromat auch zur Gerbung von Häuten in der Lederindustrie, besonders nach dem Verfahren von HEINZERLING benutzt (79).

Das Material, aus welchem technisch die Chromverbindungen gewonnen werden, ist der Chromeisenstein, $FeO \cdot Cr_2O_3$, dessen Chromoxyd durch Glühen mit Alkali unter Luftzutritt zu Chromsäure oxydirt wird.

Das feingemahlene Erz wird in horizontalen Cylindern mit der doppelten Menge Kalikalk gemischt. Letztere Masse erhält man durch Löschen oder Tränken von Kalk mit einer Potaschelösung. Das Gemisch kommt aus den Cylindern auf die Sohle eines Flammofens. Durch den Kalkzusatz erspart man nicht nur an Kali, sondern verhindert auch das Schmelzen der Masse, so dass die oxydirende Luft gehörig Zutritt in das Innere der porösen, breiigen Masse findet. Letztere wird in dem Ofen von Zeit zu Zeit umgerührt. Nach möglichst vollendeter Oxydation wird die grüngelbe Masse aus dem Ofen gezogen und

mit einer heissen gesättigten Lösung von Kaliumsulfat systematisch ausgelaugt. Dieses setzt sich mit dem entstandenen Calciumchromat um. Die Kaliumchromatlösung wird mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt, wobei sich gleich $\frac{3}{4}$ des entstandenen Kaliumdichromats ausscheiden. Die wesentlich Kaliumsulfat enthaltende Mutterlauge benutzt man, um neue Mengen des Röstproduktes auszulaugen.

JACQUELAIN (80) hat empfohlen, den Chromeisenstein nur mit Kalk zu glühen, die fein gemahlene Masse in heissem Wasser zu vertheilen und Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction zuzusetzen. Nachdem aus der Lösung etwas Eisenvitriol durch Kreide gefällt worden ist, wird die Calciumdichromatlösung durch Kaliumcarbonat zersetzt.

Nach TILGHMAN (81) ist es sehr vortheilhaft, dem Gemenge von Chromeisenstein und Kalk gleich Kaliumsulfat zuzusetzen. In der geglühten Masse befindet sich dann gleich Kaliumchromat, welches sich leichter auslaugen lässt, als das Calciumsalz. Als kalihaltigen Körper soll man auch Feldspath gebrauchen können.

Nach SWINDELLS (82) soll man Chromeisenstein, mit einem gleichen Gewichte Kalium- oder Natriumchlorid gemengt, in einem Flammofen unter fortwährendem Ueberleiten stark erhitzten Wasserdampfs bis zur Weissgluth erhitzen: $Cr_2O_3 + 4KCl + 2H_2O + 3O = 2K_2CrO_4 + 4HCl$.

PONTIUS hat sich ein Verfahren patentiren lassen (D. Pat. 21589) (83), nach welchem die aus Chromeisenstein, Kreide und Potasche erhaltene Schmelze mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat ausgelaugt wird. Die nach Umwandlung des Calciumchromats erhaltene Lösung von normalem Kaliumchromat wird mit Kohlensäure unter einem Druck von mehreren Atmosphären behandelt, wobei Kaliumdichromat sich ausscheidet: $2K_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2KHCO_3$. Die vom Kaliumdichromat getrennte Mutterlauge dient zum Auslaugen der Schmelze. Letztere kann auch mit Wasser unter Einpressen von Kohlensäure und Anwendung von Wärme ausgelaugt werden. Das normale Kaliumchromat sowohl, wie das normale Calciumchromat wird in Dichromat verwandelt. Das dabei sich ergebende Kaliumcarbonat setzt sich mit dem Calciumdichromat um, so dass die Lösung nur Kaliumdichromat enthält.

Analytisches Verhalten.

1. Erkennung der Chromverbindungen.

a) Die Chromoxydulverbindungen gehen ausserordentlich leicht in solche des Chromoxyds über. Die Salze sind in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser löslich und werden durch dieses meistens zersetzt.

b) Die Chromoxydverbindungen verhalten sich folgendermaassen.

Vor dem Löthrohr geben die Salze eine smaragdgrüne Borax- und Phosphorsalzperle, deren Farbe in der Reductions- wie in der Oxydationsflamme dieselbe ist. Die Flamme des Bunsenbrenners wird durch Chromsalze nicht gefärbt. Durch Schmelzen derselben mit Soda und Salpeter erhält man Alkalichromat, in dessen Lösung die Chromsäure nachzuweisen ist.

Alkalihydrat bringt sowohl in der violetten, als auch in der grünen Lösung von Chromiverbindungen einen hellgrünen Niederschlag von Chromhydroxyd hervor, der sich bei gewöhnlicher Temperatur im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen auflöst. Die Farbe der Lösung ist grün. Aus dieser Lösung fällt Salmiak schon in der Kälte einen voluminösen Niederschlag von Chromhydroxyd, der bei Kerzenlicht röthlich violett erscheint. Durch Kochen

der alkalischen Lösung wird das Chromoxyd mit grüner Farbe völlig niedergeschlagen. Das in alkalischer Lösung befindliche Chromoxyd wird durch Kaliumpermanganat zu Chromsäure oxydirt.

Ammoniak fällt graublaues, Ammoniak enthaltendes Chromhydroxyd, das bei Kerzenlicht violett aussieht. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist röthlich und enthält noch etwas Chromoxyd.

Alkalicarbonat fällt hellgrünes Chromhydroxyd, oder basisches Carbonat. In einem sehr grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag wieder.

Natriumphosphat bringt in violetten Lösungen einen blau violetten, in grünen einen erst nach einiger Zeit erscheinenden, voluminösen, grünen Niederschlag hervor.

Cyankalium ruft eine graugrüne im Ueberschuss des Reagens nicht lösliche Fällung hervor.

Ferro- und Ferricyankalium fällen nicht.

Bariumcarbonat fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Schwefelammonium fällt Chromhydroxyd; Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

c) Die Salze der Chromsäure zeichnen sich durch ihre gelben bis rothen Farben aus. Die Lösungen der normalen Salze werden durch Säuren gelbroth, durch Alkalien wiederum gelb gefärbt. Alle Chromate werden in saurer Lösung durch Reductionsmittel z. B. Zink, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, in Chromisalze verwandelt. Mit den meisten Erden und schweren Metalloxyden bildet die Chromsäure in Wasser unlösliche Verbindungen.

Silbernitrat fällt die normalen Salze purpurroth, die Dichromate dunkelroth. Die Niederschläge sind in Ammoniak, sowie in Salpetersäure löslich.

Bariumchlorid fällt die Chromsäure vollständig. Das gelbe Bariumchromat ist auch in Essigsäure unlöslich.

Bleiacetat ruft einen schweren gelben Niederschlag hervor, der in Essigsäure und in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, von Kalihydrat roth gefärbt und dann gelöst wird. In Ammoniak ist das Bleichromat nicht löslich, wird aber orange gefärbt.

Schwefelammonium fällt aus neutralen Lösungen grünes Chromhydroxyd, welches mit Schwefel gemengt ist; aus den Dichromaten wird ein bräunlich grüner, beim Kochen grüner Niederschlag ausgeschieden.

Conc. Schwefelsäure entwickelt aus den trocknen Chromaten Sauerstoffgas. Sind diese mit Chlornatrium gemischt, so entwickeln sich rothe Dämpfe von Chromacichlorid, die sich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichten.

Salzsäure zersetzt die trocknen und die gelösten Chromate, indem sich Chlor entwickelt und die Chromsäure allmählich zu Chromoxyd reducirt wird.

Die Chromsäure lässt sich leicht durch die blaue Färbung erkennen, welche Wasserstoffsuperoxyd hervorbringt, besonders wenn die Lösung mit Aether ausgeschüttelt wird (s. oben, pag. 12).

2. Trennung und Bestimmung.

Das Chromoxyd wird aus seinen Lösungen in der Wärme mit Ammoniak gefällt, wobei ein grosser Ueberschuss zu vermeiden ist. Man wäscht das Hydroxyd mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht es und wägt das Chromoxyd. Durch Schwefelammonium wird das Chromoxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gefällt.

Die Chromsäure wird aus neutralen Lösungen durch Bariumnitrat, aus schwach sauren, besonders essigsauren mittelst Bleinitrats, bezw. -acetats gefällt. Das mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschene Bleichromat wird vor dem Wägen schwach geglüht.

Eine gute Methode ist es, die neutrale oder schwach salpetersaure Lösung mit Mercuronitrat zu fällen. Der Niederschlag ist mit einer schwachen Lösung dieses Salzes auszuwaschen. Beim Glühen bleibt Chromoxyd, welches gewogen wird.

Man kann auch die Chromsäure durch Erwärmen mit Salzsäure und Alkohol zu Oxyd (Chromchlorid) reduciren und dieses bestimmen.

Maassanalystisch kann man die Chromsäure bestimmen, indem man dieselbe in saurer Lösung durch eine Ferrosalzlösung von bekanntem Gehalt zu Chromoxyd reducirt und das überschüssige Eisenoxydul durch Kaliumpermanganatlösung titrimetrisch bestimmt.

Von den Metallen, die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, kann das Chrom durch dieses Reagens leicht getrennt werden. Chromsäure kann man von Blei (im Bleichromat) zweckmässig dadurch trennen, dass man die Verbindung mit starker Salzsäure und Alkohol erwärmt. Das Chromchlorid bleibt in Lösung, während das entstandene Chlorblei in der alkoholischen Flüssigkeit nicht löslich ist.

Die Trennung des Chromoxyds von den Oxyden des Nickels, Kobalts, Eisens, Mangans und Zinks kann man in der Weise ausführen, dass man, nachdem etwa vorhandenes Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoff zu Oxydul reducirt und der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure aus der Lösung vertrieben worden ist, mit Bariumcarbonat fällt, den Niederschlag in Salzsäure löst, den Baryt mit Schwefelsäure fällt und aus dem Filtrat das Chromoxyd mittelst Ammoniaks abscheidet.

Man kann das Chrom vom Eisen auch dadurch trennen, dass man die Lösung alkalisch macht und durch Einleiten von Chlor, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr verändert, das Chromoxyd in Chromsäure überführt. Bei Gegenwart von Mangan bildet sich leicht etwas Uebermangansäure, die in der erwärmten alkalischen Lösung durch Alkohol reducirt werden muss.

Bei in Säuren unlöslichen Stoffen oxydirt man das Chromoxyd durch Schmelzen mit einem Soda-Salpeter-Gemische. Chromeisenstein wird besser mit Kaliumbisulfat geschmolzen, wobei man nach Verjagung der Schwefelsäure das Oxydationsgemisch von Soda und Salpeter zersetzt. Man kann auch das Mineral durch Erhitzen mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre und auf verschiedene andere Weise aufschliessen.

Von der Thonerde kann man das Chromoxyd dadurch trennen, dass man beide Hydroxyde in überschüssigem Alkali löst und die Lösung so lange kocht, bis alles Chromhydroxyd wieder niedergeschlagen ist. Da dieses aber nicht ganz frei von Thonerde ist und andererseits leicht etwas Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt wird, so ist es besser, in der alkalischen Lösung das Chromoxyd mit Chlorgas zu Chromsäure zu oxydiren oder die feste Substanz mit Soda und Salpeter zu schmelzen. Die in der alkalischen Lösung befindiiche Thonerde wird durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Eindampfen mit Salmiak abgeschieden und in dem Filtrat die Chromsäure am besten in Form von Chromoxyd bestimmt.

Von Magnesia kann das Chromoxyd durch Schmelzen mit kohlensaurem

und salpetersaurem Alkali getrennt werden, wenn in Lösung befindlich, durch Bariumcarbonat, von den übrigen alkalischen Erden durch Fällen mit Ammoniak.

RUD. BIEDERMANN.

Chrysen,*) $C_{18}H_{12}$, $\begin{matrix} C_6H_4 - CH \\ | \quad\quad \| \\ C_{10}H_6 - CH \end{matrix}$. Der Kohlenwasserstoff findet sich in den am höchsten siedenden Destillationsprodukten von Steinkohlen (1), Braunkohlen (2), Holz, von Oelen und Fetten, z. B. des Stuppfettes (3), welches bei der hüttenmännischen Verarbeitung des Quecksilbers gewonnen wird. Synthetisch (4) ist es durch Erhitzen von Benzylnaphtylketon, $C_6H_5CH_2COC_{10}H_7$, mit Jodwasserstoff und Phosphor, und Durchleiten des Reductionsproduktes durch ein rothglühendes Rohr erhalten worden.

Zur Darstellung (1) werden die bei der Destillation zuletzt übergehenden Antheile des Steinkohlentheers, wesentlich aus Pyren und Chrysen bestehend, mehrfach längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff digerirt, welcher das Chrysen grösstentheils ungelöst lässt. Der aus den gegen 150° siedenden Steinkohlentheerölen umkrystallisirte Kohlenwasserstoff wird durch Kochen mit etwas Alkohol und Salpetersäure rein weiss erhalten. Chrysenhaltiges Anthracen eignet sich ebenfalls zu seiner Darstellung.

Das Chrysen krystallisirt aus Benzol oder Eisessig in rhombischen Tafeln, welche bei 250° schmelzen. Der Kohlenwasserstoff und seine Lösungen zeigen eine intensiv roth violette Fluorescenz. Er ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigsäure, in den beiden letzteren beträchtlicher beim Kochen. 100 Thle. abs. Alkohol (6) lösen bei 16° 0·097 Thle., bei Siedetemperatur 0·17 Thle. Chrysen. 100 Thle. Toluol (6) lösen bei 18° 0·24 Thle., bei 100° 5·39 Thle. Chrysen. Chrysen (5) wird selbst beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° nicht reducirt. Es verbindet sich mit Pikrinsäure und Dinitroanthrachinon. Pikrinsäure-Chrysen, $C_{18}H_{12}$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Benzol in rothen Nadeln. Dinitroanthrachinon-Chrysen, $C_{18}H_{12} \cdot C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$, bildet ebenfalls nadelförmige, rothe Krystalle.

Dichlorchrysen (5), $C_{18}H_{10}Cl_2$, durch Ueberleiten von Chlor über Chrysen, welches auf 100° erhitzt ist, dargestellt, krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche bei 267° schmelzen.

Trichlorchrysen (5), $C_{18}H_9Cl_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chrysen bei 160—170° und krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 300° liegt.

Dekachlorchrysen (1), $C_{18}H_2Cl_{10}$, entsteht beim Erhitzen von Chrysochinon mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid und einem grossen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid auf 220°. Gelbrothes Harz.

Dibromchrysen (5), $C_{18}H_{10}Br_2$, wird durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Chrysen in Schwefelkohlenstoff erhalten und krystallisirt aus siedendem Benzol in weissen Nadeln, welche bei 273° schmelzen. Durch directe Einwirkung von Brom auf Chrysen werden höher gebromte Produkte gebildet.

Nitrochrysen (5), $C_{18}H_{11}(NO_2)$, entsteht durch Einwirkung von Alkohol und Salpetersäure auf Chrysen bereits in der Kälte. Es wird am besten durch Erwärmen von Chrysen mit Salpetersäure (1·25 spec. Gew.) auf dem Wasserbade

*) 1) LIEBERMANN, Ann. 158, pag. 299. 2) ADLER, B. 12. pag. 1889. 3) GOLDSCHMIDT und v. SCHMIDT, Jahr. 1881, pag. 1251. 4) GRAEBE und BUNGENER, B. 12, pag. 1079. 5) SCHMIDT, J. pr. Ch. (2) 9, pag. 270. 6) BECHI, B. 12. pag. 1978.

dargestellt, durch Sublimation gereinigt und dann aus Benzol umkrystallisirt. Gelbe, prismatische Krystalle, welche bei 209° schmelzen.

Dinitrochrysen (5), $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$ durch Kochen mit Salpetersäure (1·3 spec. Gew.) dargestellt und analog dem vorigen gereinigt, bildet feine, gelbe, oberhalb 300° schmelzende Nadeln.

Tetranitrochrysen (5), $C_{18}H_8(NO_2)_4$ entsteht durch anhaltendes Kochen von Chrysen mit conc. Salpetersäure und bildet gelbe Krystalle, welche oberhalb 300° schmelzen. Es ist nicht unzersetzt sublimirbar. Durch Einwirkung von Brom entsteht daraus Tribromdinitrochrysen (2), welches in gelbrothen Nadeln krystallisirt.

Chrysochinon (1), $C_{18}H_{10}O_2$, $\left(\begin{matrix} C_6H_4 & CO \\ | & | \\ C_{10}H_6 & CO \end{matrix}\right)$.

Zur Darstellung (1) (5) wird das Chrysen (1 Thl.) in Eisessig gelöst und in kleinen Portionen Chromsäure (½ Thl.) unter gutem Abkühlen zugefügt. Die filtrirte Lösung wird mit Wasser gefällt, das Chinon in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst, wiederum mit Wasser gefällt und mehrfach aus Benzol umkrystallisirt.

Prachtvolle rothe Nadeln, welche bei 235° schmelzen (5) (220° L.) (1). Es ist löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. In conc. Schwefelsäure sind auch die geringsten Mengen mit kornblumenblauer Farbe löslich. Durch übermangansaures Kali entsteht Phtalsäure (5). Durch Glühen mit Natronkalk wird ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ (Phenylnaphtalin?) gebildet. Durch Kochen mit Kali und Zinkstaub wird Hydrochrysochinon (1) gebildet, welches sich leicht in das Chinon zurückverwandelt. In Alkalisulfiden ist das Chinon löslich. Durch Phosphorpentachlorid wird unkrystallinisches Dichlorchrysochinon (1) gebildet.

Dibromchrysochinon (2), $C_{18}H_8O_2Br_2$, entsteht durch directe Einwirkung von Brom auf das Chinon und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rothen Krystallblättchen, welche zwischen 160 und 165° schmelzen.

Dinitrochrysochinon (2), $C_{18}H_8O_2(NO_2)_2$, durch Einwirkung von Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) auf das Chinon erhalten, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in rothen, bei 230° schmelzenden Nadeln. Durch rauchende Salpetersäure wird das Chrysochinon in Tetranitrochrysochinon übergeführt.

A. Weddige.

Citronensäure*), $C_6H_8O_7$, eine dreibasische Alkoholsäure von der Constitution $\begin{matrix} CH_2COOH \\ C(OH)COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$, wurde 1784 von Scheele entdeckt. Sie ist im Pflanzen-

*) 1) Grimaux und Adam, Compt. rend. 90, pag. 1052. S. auch über Versuche zur Synthese der Citronensäure: Andreoni, Ber. 13, pag. 1394, Kekulé, das., pag. 1686. 2) In Betreff der Bestimmung des Gehaltes an Citronensäure in den Fruchtsäften vergl. u. a. Warington-Grosjean, Journ. chem. soc. 43, pag. 331, Macagno, Ber. 15, pag. 263. 3) Cloez, Ber. 15, pag. 254. 4) Marchand, Gmelin, Gmelin's Handbuch, Aufl. IV, Bd. 5, pag. 832; Warington, Grosjean, Journ. chem. soc. 43, pag. 331. 5) H. Schiff, Ann. 113, pag. 190. 6) Richter, Gmelin's Handb., Aufl. IV., Bd. 5, pag. 833; Schiff, Ann. 113, pag. 190; Gerlach, Jahresber. 1859, pag. 44. 7) Vauquelin, Gmelin, Handb., Aufl. IV., Bd. 5, pag. 833. 8) H. Schiff, Ann. 113, pag. 191. 9) Bourgoin, Bull. soc. chim. 29, pag. 244. 10) v. Lippmann, Ber. 12, pag. 1648. 11) Gerlach, Jahresber. 1859, pag. 48. 12) Vergl. Robiquet, Boullay u. Robiquet, Cahours, Dahlstrein, Lassaigne, Crasso, Baup, Gmelin's Handb., Aufl. IV., Bd. 5, pag. 828; Anschütz. Ber. 13, pag. 1541. 13) Dessaignes, Gmelin-Kraut, Handb. Suppl. 2, pag. 1250; Jahresber. 1856, pag. 463. 14) Hergt, Journ. f. pract. Ch. [2] 8, pag. 372. 15) Mercadante

reiche sehr verbreitet. Sie findet sich in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Himbeeren, Preisselbeeren, Moosbeeren, Heidelbeeren, Vogelbeeren, in vielen

---

Journ. pr. Ch. [2] 3, pag. 356. 16) KÄMMERER, Ann. 139, pag. 269. 17) MARKOWNIKOFF u. v. PURGOLD, Jahresb. 1867, pag. 468. 18) PAWOLLECK, Ann. 178, pag. 150. 19) WILDE, EKMAN, Ann. 127, pag. 170; vergl. ROBIQUET, DUMAS, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 830; VANGEL, Ber. 13, pag. 357. 20) PLANTAMOUR, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 830, STÄDELER, Ann. 111, pag. 299. 21) CLOËZ, Ann. 122, pag. 119. 22) WESTRUMB, GMELIN's Handb., Aufl. IV., Bd. 5, pag. 830; GAY-LUSSAC, LIEBIG, das. 23) PÉAN ST. GILLES, Jahresb. 1858, pag. 585; PHIPSON, Jahresb. 1862, pag. 312; ANTON FLEISCHER, Ber. 5, pag. 353. 24) v. GORUP-BESANEZ. 25) H. SCHIFF, Ann. 172, pag. 360. 26) DESSAIGNES, PERSONNE, BUCHNER, HOW, PHIPSON, GMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 1251; FITZ, Ber. 11, pag. 1895. 27) FREYDL, Wiener Monatsh. 4, pag. 149. 28) CARRINRTON BOLTON, Ber. 13, pag. 726. 29) SCHEELE, BERZELIUS, HELDT, VAUQUELIN, LIEBIG, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, RICHTER, DELABARRE, BERLIN, MOBERG, HAYES, MALAGUTI, THAULOW, JOHN, STROMEYER, WITTSTEIN, BÉRAL, DUVIVIER, CALLOUD, ROSE, HAIDLEN, DEPAIRE, TUPPOTI, BURCKHARDT, HARFF, WÖHLER, DUMAS, CHODNEW, WACKENRODER, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 833 u. f.; KÄMMERER, Ann. 148, pag. 294, 170, pag. 176; HEUSSER, Jahresber. 1853, pag. 412; SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 402; LANDRIN, Jahresber. 1878, pag. 727, Ber. 15, pag. 1341; SESTINI, Jahresber. 1879, pag. 664; CLARKE, Ber. 12, pag. 1399; CZUDNOWICZ, Jahresber. 1860, pag. 128, 1861, pag. 190; KUHLMANN, Jahresber. 1862, pag. 189; OTTO, Ann. 127, pag. 179; ROTHER, Jahresber. 1876, pag. 564, Ber. 16, pag. 783; BARTLETT, Jahresber. 1865, pag. 394; RIECKHER, Jahresber. 1873, pag. 594; H. SCHIFF, Ann. 125, pag. 147; MÉHU, Jahresber. 1873, pag. 570; RÖNNEFAHRT, Jahresber. 1876, pag. 561; THOREY, Jahresber. 1871, pag. 286; CREUSE, Jahresb. 1872, pag. 525; RICE, Chem. Centralbl. 1872, pag. 569; GROTHE, Jahresber. 1864, pag. 686, SPILLER, Jahresber. 1857, pag. 569; LEBAIGUE, Jahresber. 1864, pag. 689; POPP, Ann. 131, pag. 196; DE LUCA u. FAVILLI, Compt. rend. 55, pag. 615; WÖHLER, MAGEE, Ann. 97, pag. 18; GRUPE u. TOLLENS, Ber. 13, pag. 1267. 30) ST. EVRE, Ann. 60, pag. 325. 31) HUNÄUS, Ber. 9, pag. 1749. 32) DEMONDESIR, Ann. 80, pag. 301. 33) THÉNARD, MALAGUTI, HELDT, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 849. 34) PEBAL, Ann. 98, pag. 67. 35) CLAUS u. RÖNNEFAHRT, Ber. 8, pag. 866. 36) CONEN, Ber. 12, 1653. 37) PETRIEFF u. EGHIS, Ber. 8, pag. 265. 38) KÄMMERER u. KREITMAIR, Ber. 8, pag. 737. 39) WISLICENUS, Ann. 129, pag. 192. 40) BREUNLIN, Ann. 91, pag. 318. 41) VAN BEMMELEN, Jahresber. 1856, pag. 603. 42) CHAMPION u. PELLET, Ber. 8, 1471. 43) PAWOLLECK, Ann. 178, pag. 150. 44) MORAWSKI, Jahresb. 1873, pag. 593. 45) v. LIPPMANN, Ber. 16, pag. 1078. 46) DAHLSTRÖM, CRASSO, BAUP, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 804. 47) DESSAIGNES, Jahresber. 1856, pag. 463. 48) MERCADANTE, Jahresber. 1871, pag. 597. 49) KÄMMERER, Ann. 139, pag. 269. 50) HUNÄUS, Ber. 9, pag. 1751; PAWOLLECK, Ann. 178, pag. 153. 51) BEHR, Ber. 10, pag. 351. 52) BAUP, Ann. 77, pag. 293. 53) DESSAIGNES, GEMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 1196. 54) CRASSO, Ann. 34, pag. 59. 55) Vergl. die von den nachfolgenden Angaben über aconitsaure Salze z. Thl. abweichenden von GUINOCHET, Compt. rend. 94, pag. 455. 56) BAUP, CRASSO, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 505. 57) ANSCHÜTZ, Ber. 13, pag. 1541. 58) SWARTS, GMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 1005. 59) MARKOWNIKOW u. v. PURGOLD, das., pag. 1005. 60) CLAUS und LISCHKE, Ber. 14, pag. 1089. 61) ROBIQUET, Ann. 25, pag. 148; GOTTLIEB, Ann. 77, pag. 272. 62) WILLM, Ann. 141, pag. 28; AARLAND, Journ. f. pr. Ch. [2] 6, pag. 262; FITTIG u. LANDOLT, Ann. 188, pag. 71. 63) SCHRÖDER, Ber. 13, pag. 1072. 64) AARLAND, Jahresber. 1872, pag. 522. 65) BARBAGLIA, Ber. 7, pag. 465. 66) ANSCHÜTZ, Ber. 14, pag. 2784. 67) SWARTS, Jahresber. 1873, pag. 580. 68) PETRI, Ber. 14, pag. 1634. 69) ANSCHÜTZ und PETRI, Ber. 13, pag. 1539. 70) MARKOWNIKOW, Ber. 13, pag. 1844. 71) O. STRECKER, Ber. 15, pag. 1639. 72) SWARTS, Jahresber. 1873, pag. 584. 73) LASSAIGNE, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 499. 74) ENGELHARDT, das. 75) CARIUS, Ann. 129, pag. 160. 76) SWARTS, GMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 1011. 76a) DEMARCAY, Ber. 9, pag. 962. 77) KÄMMERER, Ann. 139, pag. 269. 78) CRASSO, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 500. 79) BAUP, das. 80) FITTIG, Ann. 188, pag. 65. 81) AARLAND, Jahresber. 1873, pag. 580. 82) GOTTLIEB, Ann. 77, pag. 268.

Pilzen, im Tabak, in der Krappwurzel, in den Runkelrüben, Eicheln u. s. w. Namentlich in grosser Menge ist sie in den Citronen enthalten, deren Saft meistens zu ihrer Darstellung benutzt wird (2).

Man benutzt in der Regel beschädigte oder faule Citronen, welche vorher von ihrer Schale befreit werden. Man lässt den Saft derselben stehen, bis er gährt und sich dadurch klärt und besser filtrirt werden kann. Man erhitzt sodann bis nahe zum Sieden und sättigt mit kohlensaurem Kalk und schliesslich mit Kalkmilch vollständig. Der ausgeschiedene citronensaure Kalk wird mit heissem Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zerlegt. Nach dem Behandeln des Filtrats vom schwefelsauren Kalk mit Thierkohle wird zunächst über freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Die beim Erkalten auskrystallisirende Citronensäure wird durch Umkrystallisiren vollständig gereinigt. Durch Verdünnen der Mutterlaugen. Behandeln derselben in der für den Rohsaft angegebenen Weise kann man neue Mengen krystallisirter Säure gewinnen. —

Die Citronensäure wird fabrikmässig dargestellt, da sie in der Medicin zur Herstellung gewisser Getränke (Limonaden), sowie auch in der Färberei vielfach Anwendung findet.

Synthetisch (1) wurde die Citronensäure von GRIMAUX und ADAM erhalten. Sie gingen dabei von dem aus Glycerin darstellbaren symmetrischen Dichlorhydrin, $CH_2ClCH(OH)CH_2Cl$, aus, verwandelten dieses durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in symmetrisches Dichloraceton, $CH_2ClCOCH_2Cl$, und stellten aus diesem durch Einwirkung concentrirter Bläusäure das Cyanhydrin, $CH_2Cl \cdot C(OH)CNCH_2Cl$, dar, welches sie durch Verseifen mit Salzsäure in die Dichloracetonsäure, $CHClC(OH)(COOH)CH_2Cl$, eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, in Blättern krystallisirende, bei 90—92° schmelzende Säure, überführten. Das Natriumsalz dieser Säure liefert beim Erhitzen mit 2 Mol. Cyankalium in wässriger Lösung ein Dicyanid, welches beim Behandeln mit Salzsäure in Citronensäure übergeht.

82a) BAUP, Ann. 81, pag. 96. 83) SWARTS, GEMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 1004. 84) FITTIG u. LANDOLT, Ann. 188, pag. 80. 85) KEKULÉ, Jahresber. 1862, pag. 313. 86) BAUP, Ann. 81, pag. 102; BASETT, Jahresber. 1871, pag. 753. 87) DUMAS, GMELIN's Handb., Aufl. IV, Bd. 5, pag. 503. 88) LIEBIG, das., pag. 504. 89) W. H. PERKIN, Ber. 14, pag. 2540. 90) MALAGUTI, GMELIN's Handb., Aufl. 4, Bd. 5, pag. 504. 91) LASSAIGNE, ROBIQUET, CRASSO, GMELIN's, Handb., Aufl. 4, Bd. 5, pag. 508. 92) ANSCHÜTZ, Ber. 12, pag. 2281. 93) FITTIG u. LANDOLT, Ann. 188, pag. 71. 94) FITTIG, Ann. 188, pag. 68. 95) GERHARDT u. CHIOZZA, Ann. 87, pag. 294. 96) GOTTLIEB, Ann. 77, pag. 274. 97) Ders., Jahresber. 1871, pag. 593; 1873, pag. 581. 98) SWARTS, Jahresber. 1873, pag. 582. 99) KEKULÉ, Jahresber. 1861, pag. 373. 100) Ders., Jahresber. 1862, pag. 313. 101) LAGERMARCK, Jahresber. 1870, pag. 669. 102) MORAWSKI, Jahresber. 1874, pag. 616. 103) BOURGOIN, Jahresber. 1877, pag. 713; 1879, pag. 651. 104) FITTIG u. KRUSEMARK, Ann. 206, pag. 16. 105) SWARTS, Jahresber. 1868, pag. 292. 106) SWARTS. Jahresber. 1873, pag. 579. 107) PEBAL, Ann. 78, pag. 129. 108) BRÜHL, Ber. 14, pag. 2736. 109) Vergl. ROSER, Ber. 15, pag. 1321; RÜGHEIMER, Ber. 15, pag. 1627. 110) FITTIG, Ann. 188, pag. 59. 111) ROSER, Ber. 15, pag. 2012. 112) KEKULÉ, Jahresber. 1861, pag. 372. 113) SWARTS, Jahresber. 1873, pag. 584. 114) FITTIG u. BEER, Ann. 216, pag. 91. 115) MEILLY, Ann. 171, pag. 153. 116) LIEBERMANN, Ann. 171, pag. 182. 117) MORAWSKI, Jahresber. 1874, pag. 615. 118) MORAWSKI, Jahresber. 1874, pag. 610. 119) DESSAIGNES, Jahresber. 1862, pag. 312. 120) SIMPSON, Ann. 128, pag. 351; 136, pag. 272. 121) WICHELHAUS, Ann. 132, pag. 62. 122) v. LIPPMANN, Ber. 11, pag. 707; 12, pag. 1649; WEYR, Ber. 12, pag. 1651. 123) CLAUS, Ann. 170, pag. 131. 124) CLAUS, BEUTTEL u. v. WASOWISZ, Ann. 191, pag. 63. 125) CLAUS u. LISCHKE, Ber. 14, pag. 1089. 126) SCHREDER, Ann. 177, pag. 292. 127) WOLFF, Ann. 201, pag. 53. 128) MIEHLE, Ann. 190, pag. 322. 129) BISCHOFF, Ber. 13, pag. 2164. 130) HLASIWETZ, Jahresber. 1864, pag. 395. 131) SABANEJEFF, Ber. 9, pag. 1442, 1603. 132) KÄMMERER, Ber. 8, pag. 736.

Die Citronensäure krystallisirt aus nicht zu heissen wässrigen Lösungen in compakten, rhombischen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Unter gewissen Umständen erhält man aber auch diese krystallwasserhaltige Säure in flachen, langen Krystallindividuen (3). Aus heissen Lösungen krystallisirt sie krystallwasserfrei (?).

Die wasserhaltige Säure verliert ihr Wasser beim Erhitzen auf 100°; sehr langsam giebt sie dasselbe bereits beim Stehen über Schwefelsäure, ja selbst bei sehr langem Liegen an der Luft ab (4). Krystallwasserhaltig hat sie das spec. Gew. 1·542 (5). Sie löst sich in $\frac{3}{4}$ Thln. kalten, in $\frac{1}{2}$ Thln. heissen Wassers (7) und in 1·15 Thln. 80proc. Alkohols (8). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 43·15 Thle. wasserfreier (9), 100 Thle. entwässerter Aether 9·12 Thle. krystallisirter Säure (10). Spec. Gew. (6), Ausdehnung und Siedepunkt wässriger Citronensäurelösungen (11).

Wasserfreie Citronensäure schmilzt bei 153—154°. Die wasserhaltige Säure giebt, wie bereits oben erwähnt wurde, beim Erhitzen Wasser ab; ihr Schmelzpunkt wird daher, je nachdem man die Temperatur mehr oder weniger rasch steigen lässt, oberhalb 100° bei verschiedenen Temperaturen gefunden. Erhitzt man dieselbe, bis im Destillat reichlich Oeltropfen sich zu zeigen beginnen (ca. 175°), so enthält der Rückstand neben unzersetzter Citronensäure Aconitsäure (resp. deren Anhydrid):

$$C_3H_4(OH)(COOH)_3 = C_3H_3(COOH)_3 + H_2O.$$

Neben Wasser und Aconitsäure bildet sich noch Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton, so dass man annehmen muss, dass ein Theil der Citronensäure sich im Sinne der Gleichung:

$$C_3H_4(OH)(COOH)_3 = 2CO_2 + CO + H_2O + CH_3COCH_3$$

zersetzt. Steigt die Temperatur höher, bis über 200°, so zersetzt sich die gebildete Aconitsäure unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäureanhydrid und man findet im Destillat, welches bei ca. 220° übergeht, die Anhydride der Citraconsäure und Itaconsäure. Das Anhydrid der letzteren verwandelt sich alsbald, wenn es mit dem abdestillirten Wasser in Berührung gebracht wird, in die Säure. Es ist wohl anzunehmen, dass die Aconitsäure zunächst in Anhydrid übergeht und dieses sodann Kohlensäure abspaltet:

$$\underset{\text{Aconitsäure}}{C_3H_3(COOH)_3} = H_2O + \underset{\text{Aconitsäureanhydrid}}{C_3H_3\begin{matrix}CO\searrow \\ CO\nearrow \\ COOH\end{matrix}O}$$

$$C_3H_3\begin{matrix}CO\searrow \\ CO\nearrow \\ COOH\end{matrix}O = CO_2 + \underset{\text{Citracon- u. Itaconsäureanhydrid.}}{C_3H_4\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\!\!>\!O}$$

Im Rückstand bleibt bei fortgesetzter Destillation, nachdem noch ein dunkles, Citraconsäureanhydrid enthaltendes Oel übergegangen ist, eine lockere, sehr glänzende Kohle (12).

Bereits durch längeres Kochen in wässriger Lösung werden aus Citronensäure kleine Mengen von Aconitsäure gebildet. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure geht diese Umwandlung rascher und vollständiger vor sich (13). Steigert man die Temperatur dabei bis über 140°, so entsteht neben Aconitsäure Diconsäure (s. unten) (14). Kochen mit Bromwasserstoffsäure führt die Citronensäure gleichfalls in Aconitsäure über (15), bei der Einwirkung von Jodwasserstoff erhält man hauptsächlich Citraconsäure neben kleinen Mengen Aconitsäure (16). Beim Er-

hitzen von Citronensäure mit verdünnter Schwefelsäure oder auch mit Wasser allein auf höhere Temperatur entsteht neben Aconitsäure Itaconsäure (17) (18). Wird Citronensäure jedoch mit 2 Thln. conc. Schwefelsäure behandelt, so bildet sich neben anderen Produkten eine schwefelhaltige Säure, deren Baryumsalz nach der Formel $(C_5H_7SO_5)_2Ba$ zusammengesetzt ist und beim Behandeln mit Barytwasser ein Salz $(C_3H_5SO_4)_2Ba$ liefert (19).

Chlor wirkt auf Citronensäure in conc. Lösung unter Bildung von Hexachloraceton und auf deren Natriumsalz von Pentachloraceton ein (20); Brom greift sie selbst bei 100° und im direkten Sonnenlicht nicht an (21). Von Salpetersäure, sowie schmelzendem Kali wird sie unter Bildung von Oxalsäure oxydirt (22), während ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure den Salpetersäureester (s. unten) erzeugt. Bei Zusatz von Schwefelsäure wird Citronensäure sowohl von übermangansaurem Kali, als auch von Braunstein unter Bildung von Aceton, von übermangansaurem Kali allein unter Bildung von Oxalsäure neben anderen Produkten zersetzt (23)*); Ozon oxydirt sie bei Gegenwart von Alkali vollständig zu Kohlensäure und Wasser, vorübergehend Oxalsäure bildend (24). Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Aceton (27). Citronensaure Salze können sehr leicht durch verschiedene Gährungserreger in Gährung versetzt werden. Als Produkte erhielt man u. a. Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Alkohol (26). Phosphoroxychlorid und Citronensäure (25). Verhalten von Citronensäure gegen Mineralien (28).

Erkennung der Citronensäure. Von Reaktionen, welche zum Erkennen der Citronensäure dienen können, seien die folgenden erwähnt. Die citronensauren Salze verhindern, wie diejenigen der Weinsäure, die Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich durch den charakteristisch verschiedenen Geruch der Dämpfe, welche beide Säuren beim Erhitzen entwickeln. In nicht zu verdünnten Weinsäurelösungen bringt essigsaures Kalium einen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervor; dagegen wird Citronensäure durch das genannte Reagenz nicht gefällt.

Versetzt man eine mit Kali oder Natron neutralisirte, concentrirte Lösung der Citronensäure mit Chlorcalcium im Ueberschuss, so entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Kalk, der in Kali oder Natron unlöslich ist, dagegen von Salmiaklösung leicht aufgenommen wird. Kocht man die Lösung in Salmiak, so scheidet sich der citronensaure Kalk in einer in Salmiak unlöslichen Form ab. Die mit Ammoniak gesättigte und mit Chlorcalcium im Ueberschuss versetzte Lösung der Citronensäure lässt erst nach langem Stehen einen Niederschlag fallen, kocht man aber, so scheidet sich alsbald citronensaurer Kalk ab. (S. unten Kalksalze der Citronensäure.)

Versetzt man die Lösung eines citronensauren Alkalis mit essigsaurem Baryum, so entsteht, wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt sind, sofort ein Niederschlag. Die Fällung ist in der Wärme vollständiger. Erhitzt man den Niederschlag mit überschüssigem essigsaurem Baryum einige Stunden auf dem Wasserbade, so verwandelt er sich in kleine, gut ausgebildete monokline Säulen. Bei starker Verdünnung bildet sich das Salz erst nach dem Einengen (Kämmerer). (S. Bariumsalze der Citronensäure).

Essigsaures Blei erzeugt in Citronensäurelösungen einen amorphen, in kohlensäurefreiem Ammoniak löslichen Niederschlag, der durch Digestion mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade nach und nach krystallinisch wird. (S. unten Bleisalze der Citronensäure.)

Salze der Citronensäure. Als dreibasische Sänre ist die Citronensäure befähigt, neutrale, einfach- und zweifach-saure Salze zu bilden. Von diesen Salzen sind nur diejenigen der Alkalien in Wasser leicht löslich. Viele der übrigen Salze, welche in Wasser schwer oder nicht löslich sind, wie z. B. die Salze des Kupfers, Aluminiums, Eisens u. s. w. können durch citronensaure Alkalien in Lösung gebracht werden, indem sich lösliche Doppelsalze bilden. In solchen Lösungen werden die Metalle durch Ammoniak, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien nicht

*) Titration von Citronensäure mit Kaliumpermanganat (Clarke, Ber. 14, pag. 1727).

gefällt (s. oben unter Erkennung der Citronsäure). Viele citronensaure Salze können durch Erhitzen in aconitsaure Salze übergeführt werden.

Von der grossen Anzahl der untersuchten Salze der Citronensäure (29) seien hier erwähnt:

Kaliumsalze. $C_3H_4(OH)(COOK)_3 + H_2O$. Zerfliessliche, in absolutem Alkohol unlösliche Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 200° verlieren. — $C_3H_4(OH)(COOH)(COOK)_2$. Monokline Krystalle. — $C_3H_4(OH)(COOH)_2COOK + 2H_2O$. Grosse, luftbeständige Säulen, welche bei 100° unter Verlust des Wassers schmelzen.

Natriumsalze. $C_3H_4(OH)(COONa)_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Grosse, rhombische Krystalle, sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich. Aus der über 60° warmen Lösung scheiden sich monokline Krystalle von der Formel $C_3H_4(OH)(COONa)_3 + 2H_2O$ aus. — $C_3H_4(OH)(COOH)(COONa)_2 + H_2O$. Nadeln. — $C_3H_4(OH)(COOH)_2COONa + H_2O$. Nadeln.

Ammoniumsalze. $C_3H_4(OH)COOH(COONH_4)_2$. Rhombische Krystalle, leicht in Wasser und heissem Weingeist löslich. — $C_3H_4(OH)(COOH)_2COONH_4$. Trikline Krystalle. — $C_3H_4(OH)(COONH_4)_3 \cdot C_3H_4(OH)(COOH)_3$. Trikline Krystalle.

Kaliumnatriumsalz, $(C_3H_4OH)_2(COOK)_3(COONa)_3 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Seidenglänzende Nadeln. Verliert sein Wasser bei 200°.

Kaliumammoniumsalz, $C_3H_4(OH)(COOK)_2COONH_4$ (?). Durch Eindampfen der Lösung des einfach-sauren Kaliumsalzes mit Ammoniak erhalten. Zerfliessliche Säulen.

Bariumsalze. Sättigt man Citronensäure mit Barytwasser oder fügt man zur Lösung eines citronensauren Alkalis einen Ueberschuss von Chlorbaryum, so entsteht ein amorpher Niederschlag von der Formel $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 7H_2O$, der in Wasser etwas löslich ist und sein Krystallwasser bei 190° vollständig abgiebt. Erwärmt man denselben mehrere Stunden mit viel Wasser auf dem Wasserbade, so verwandelt er sich in mikroskopische Nadeln von der Formel $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 5H_2O$. Setzt man das Digeriren mit viel Wasser noch längere Zeit fort oder erwärmt man besser mit dem achtfachen Volum Wssser in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 120—130°, so erhält man glasglänzende, sehr charakteristische, oft schon mit der Loupe erkennbare, in Wasser vollkommen unlösliche Krystalle der Formel $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Dieses Salz ist bei 250° noch beständig, fängt aber bei 280° an, sich zu zersetzen und in aconitsaures Baryum überzugehen. In weniger charakteristischer Form erhält man das gleiche Salz, wenn man die zuerst beschriebenen Baryumsalze in Essigsäure auflöst und auf dem Wasserbade mehrere Male mit Wasser auf ein kleines Volum eindampft, bis der grösste Theil der Essigsäure verjagt ist, oder wenn man sie mit wässrigem Ammoniak auf dem Wasserbade digerirt.

Kalksalze. Das durch Fällung aus conc. Lösungen der citronensauren Salze mit Chlorcalcium erhaltene citronensaure Calcium verwandelt sich durch Auflösen in Essigsäure und Verdunsten derselben oder auch durch länger fortgesetztes Erhitzen unter Wasser auf dem Wasserbade in mikroskopische Nadeln von der Zusammensetzung $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$. Es verliert sein Krystallwasser bei 200° vollständig. — Kalkwasser fällt Citronensäure in verdünnter Lösung erst beim Kochen und der feinkrystallinische Niederschlag löst sich in der Kälte z. Thl. wieder auf. — Löst man 1 Thl. essigsaures Calcium in 300 Thln. Wasser und versetzt mit der Hälfte der zur Bildung des neutralen Salzes nothwendigen Menge citronensauren Natriums, so ensteht nach mehreren Tagen ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes Salz von schleimigem Aussehen von der Zusammensetzung $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 7H_2O$, welches über Schwefelsäure 4 Mol. Wasser verliert und bei 210° sein Wasser noch nicht vollständig abgiebt. — Ein Salz mit 3 Mol. Wasser krystallisirt aus einer Lösung von Calciumphosphaten in citronensaurem Ammoniak. — Citronensaurer Kalk wird von citronensaurem Ammoniak unter Bildung von Doppelsalzen aufgenommen, welche durch Alkohol fällbar sind (GRUPE und TOLLENS, Ber. 13, pag. 1267). — Ein Salz $C_3H_4(OH)(COO)_2CaCOOH + H_2O$ fällt aus der Lösung des neutralen Salzes in Citronensäure in glänzenden Blättchen aus. Dasselbe wird durch Wasser, jedoch nicht durch Weingeist zersetzt und verliert sein Krystallwasser bei 150°.

Citronensaures Magnesium. Das neutrale Salz, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3$, durch Auflösen von kohlensaurem Magnesium in wässriger Citronensäure oder Behandeln von essigsaurem Magnesium mit solcher dargestellt, hat man mit sehr verschiedenem Krystallwassergehalt bei verschiedenen Bedingungen des Abscheidens aus der Lösung erhalten. — Die citronensaure Magnesia dient als

Abführmittel. Ein Gemenge von citronensaurer Magnesia, doppelt-kohlensaurem Natrium, Citronensäure und Zucker, mit Hilfe von Weingeist gekörnt, bildet das unter dem Namen Brausemagnesia (*Magnesium citricum effervescens*) bekannte Arzneimittel.

Silbersalz, $C_3H_4(OH)(COOAg)_3$. Lösliche citronensaure Salze erzeugen in einer Lösung von salpetersaurem Silber einen Niederschlag, der bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen mit dieser auf 60° krystallinisch wird und die oben angegebene Zusammensetzung hat. Das Salz krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln und ist in Ammoniak löslich.

Basisch citronensaures Silber-Calcium, $C_6H_5O_7Ag_2Ca(OH)$. Als Niederschlag beim Fällen von citronensaurem Kalk mit salpetersaurem Silber erhalten (CHODNEW).

Citronensaures Silberoxydul, $C_6H_5O_7(Ag_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Bleisalze. Durch Fällen von citronensaurem Natrium mit essigsaurem Blei erhält man einen amorphen Niederschlag von citronensaurem Blei, der hartnäckig Fällungsmittel zurückhält, durch Auswaschen mit Wasser in basische Verbindungen zerlegt wird und sich beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in geschmolzenes, nach dem Erkalten krystallinisch werdendes basisches Salz und in Lösung gehendes saures Salz zersetzt. Fällt man alkoholische Lösungen von Bleizucker mit Citronensäure, so erhält man das in der Hitze körnig ausfallende Bleisalz $(C_6H_5O_7)_2Pb_3 + H_2O$, das sein Wasser bei 120° verliert. Mischt man Citronensäure und essigsaures Blei in wässriger Lösung in einem Verhältniss, wie es die Bildung des neutralen Salzes erfordert, und digerirt den nicht ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser oder besser mit salpetersaurem Blei oder mit concentrirter Essigsäure, so erhält man ein in monoklinen Säulen krystallisirendes Salz $(C_6H_5O_7)_2Pb_3 + 3H_2O$, das durch Auswaschen nicht mehr zersetzt wird und sein Krystallwasser bei 175° abgiebt. Digerirt man die neutralen Salze mit Ammoniak oder Bleiessig, so erhält man basische Salze. Auch verschiedene saure Bleisalze sind bekannt.

Citronensaure Eisenoxydsalze. Löst man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in wässriger Citronensäure und fällt mit Alkohol, so erhält man eine rothbraune Masse (HELDT), fällt man das Salz aus einer mit Citronensäure versetzten Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, so entsteht ein hellgelber Niederschlag (KÄMMERER). Dampft man die Lösung von Eisenoxydhydrat in Citronensäure auf dem Wasserbade ein, so fallen je nach der Concentration Salze von verschiedener Zusammensetzung aus, welche z. Thl. leicht, z. Thl. nicht löslich in Wasser sind. Bei einer bestimmten Concentration erhält man das normale Salz in Krystallen von der Formel $C_6H_5O_7Fe + 1\frac{1}{2}H_2O$, die ihr Wasser bei 100° verlieren und in Wasser vollständig löslich sind. Wird die Lösung von citronensaurem Eisen auf dem Wasserbade zur Syrupsdicke eingedampft und auf Glas- oder Porzellanplatten zum Trocknen ausgebreitet, so bleibt Salz in rothbraunen, glänzenden Schüppchen zurück. Citronensaures Eisenoxyd bildet mit citronensaurem Ammoniak und citronensauren Ammoniakbasen (z. B. Chinin) leicht lösliche Doppelsalze. Die Zusammensetzung der Ammoniakdoppelsalze wurde je nach der Art der Bereitung derselben verschieden gefunden. Nach LANDRIN erhält man ein Salz in rothbraunen Krystallen von constanter Zusammensetzung: $[C_6H_5O_7(NH_4)_2H + C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Fe_2O_2 + 4H_2O$, wenn man $\frac{1}{2}$ Aequ. Eisenoxydhydrat in 1 Aequ. citronensaurem Ammoniak löst. Die citronensauren Eisenoxydsalze finden medicinische Verwendung.

Citronensaures Eisenoxydul. Ein einfach-saures Salz von der Formel $C_6H_6O_7FeH + H_2O$ wird beim Kochen von reinem Eisen mit wässriger Citronensäure unter Abschluss der Luft als weisses Krystallpulver erhalten, welches in Wasser, Essigsäure und Citronensäure fast unlöslich ist.

Borcitronensäure und borcitronensaure Salze. Die Lösungen von Citronensäure und citronensauren Salzen sind befähigt, bestimmte Mengen Borsäure aufzunehmen und mit dieser theils amorphe, theils krystallinische Verbindungen zu bilden. Die Borcitronensäure selbst z. B. bildet eine amorphe Masse von hellgrauer Farbe und von der Formel $BoO_2H + 2C_6H_8O_7$ (s. SCHEIBE, Jahresber. 1876, pag. 664).

Citronensäuretrimethylester, $C_3H_4(OH)(COOCH_3)_3$.

Eine Lösung von Citronensäure in Methylalkohol wird mit Salzsäuregas unter Erwärmen behandelt. — Neben dem neutralen Ester bilden sich dabei die Estersäuren (31), welche auch

bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Citronensäure in Abwesenheit von Salzsäure leicht entstehen.

Citronensäure-Methylester bildet trikline Krystalle. Schmp. 78·5—79°. Siedet bei 283—287° unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Aconitsäureester (30) (31).

Dimethylcitronensäure, $C_3H_4(OH)COOH(COOCH_3)_2$, bildet ein in Alkohol leicht lösliches Kalksalz, während das Kalksalz der

Methylcitronensäure, $C_3H_4(OH)(COOH)_2COOCH_3$, in Alkohol unlöslich ist (32).

Acetylcitronensäuretrimethylester, $C_3H_4(OC_2H_3O)(COOCH_3)_3$. Citronensäuremethylester wird mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt. — Siedep. 280—282° (31).

Citronensäuretriäthylester, $C_3H_4(OH)(COOC_2H_5)_3$ (32, 33, 34, 35, 36). Man übergiesst 300 Grm. Citronensäure mit 300 Grm. absolutem Alkohol und leitet unter Abkühlen mit Wasser Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Nach 24 stündigem Stehen entfernt man den grössten Theil der Salzsäure durch einen kräftigen Luftstrom und destillirt dann im luftverdünnten Raume aus dem Wasserbade das unter diesen Umständen Flüchtige ab. Der Rückstand wird, um unveränderte Citronensäure zu entziehen, mit dem gleichen Volum Wasser durchgeschüttelt und diesem durch Ausschütteln mit Aether der aufgenommene Citronensäureester wieder entzogen. Nach dem Entfernen des Aethers durch Abdestilliren fractionirt man das Produkt, ohne vorher zu trocknen, im Vacuum (36).

Geruchlose, dickliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Siedep. 212—213° bei 30—35 Millim., 230—233° bei 100 Millim., 253—255° bei 200 Millim., 261—263° bei 300 Millim. Druck (36). Bei gew. Druck bei 283° (uncorr.) siedend (35). Liefert beim Behandeln mit Phosphortri- oder pentachlorid Aconitsäureester. Beim Behandeln mit Natriumamalgam (37) und wenig Wasser entstehen neben citronensaurem Natrium die Natriumsalze des Mono- und Diäthylesters der Citronensäure.

Diäthylcitronensäure, $C_3H_4(OH)(COOC_2H_5)_2COOH$, krystallisirt nicht. — Natriumsalz, $C_5H_5O_5(C_2H_5)_2COONa$. — Bleisalz und Bariumsalz sind bei 100° unter Alkoholabgabe sich zersetzende, syrupartige, hygroskopische Massen (35).

Aethylcitronensäure, $C_3H_4(OH)(COOC_2H_5)(COOH)_2$. Fächerartig gruppirte, nadelförmige Säulchen mit abgestumpften Endflächen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. — Natriumsalz, $C_4H_5O_3(C_2H_5)(COONa)_2$. Zerfliessliche, durchsichtige Prismen. — Silbersalz, $C_4H_5O_3(COOAg)_2$. In kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht lösliche rhombische Krystalltäfelchen. Kann aus Wasser umkrystallisirt werden; bei längerem Kochen mit Wasser tritt jedoch Reduction ein. — Barium- und Bleisalz sind in Wasser sehr leicht löslich. Das erstere krystallisirt gut, das letztere bildet undeutlich krystallinische Massen (35).

Die beiden vorher beschriebenen Estersäuren bilden sich wahrscheinlich auch beim Behandeln von Citronensäure mit Alkohol (32), sowie beim Erwärmen von Citronensäure mit Essigsäureäthylester (38).

Aethylcitronensäuretriäthylester, $C_3H_4(OC_2H_5)(COOC_2H_5)_3$, entsteht bei der successiven Behandlung einer ätherischen Lösung des Citronensäuretriäthylesters mit Natrium und Jodäthyl. — Bei gew. Druck bei etwa 290° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit. Siedep. bei 145—150 Millim. Druck 237—238°, spec. Gew. 1·1022 bei 20° (bez. auf Wasser von 4°) (36).

Acetylcitronensäuretriäthylester, $C_3H_4(OC_2H_3O)(COOC_2H_5)_3$. Aus Citronensäureester und Acetylchlorid. — Siedep. 288° (39).

Amylcitronensäure (aus Gährungsamylalkohol), $C_6H_7O_7(C_5H_{11})$ (40).

Citronensäure und Glycerin (41).

Salpeterester der Citronensäure, $C_3H_4(ONO_2)(COOH)_3$. Gepulverte

Citronensäure wird in eine Mischung von 1. Thl. farbloser, rauchender Salpetersäure und 2 Thln. conc. Schwefelsäure eingetragen. — Unlöslich in Aether, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol. Kalium- und Natriumsalz krystallisiren, Baryum- und Bleisalz sind unlöslich (42).

Citronensäure und Chlorphosphor (34).

Citramäthan, $C_3H_4(OH)(CONH_2)_2COOC_2H_5$, entsteht beim Digeriren des Citronensäureesters mit alkoholischer Ammoniaklösung bei 75—110°. — Dunkelgrünes, amorphes, hygroskopisches Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Besitzt ein starkes Färbevermögen. — Bei monatelangem Stehen des Esters mit alkoholischem Ammoniak entsteht Amidotricarballylsäureamid (s. unten).

Oxycitronensäure, $\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$.

Behandelt man 174 Grm. Aconitsäure (s. unten), deren Lösung mit kohlensaurem Natrium schwach übersättigt und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt wird, mit 55 Grm. unterchloriger Säure (durch Einleiten von Chlor in mit Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hergestellt; der Gehalt der so gewonnenen Lösung an unterchloriger Säure wird durch Titriren mit Jod und und schwefliger Säure bestimmt), welche ebenfalls in 1 Liter Wasser gelöst ist, indem man diese Lösung nach und nach zu dem mit Eis gekühlten aconitsauren Natron giebt und vor Licht geschützt stehen lässt, so ist nach mehreren Stunden die unterchlorige Säure verschwunden. Entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das gelöste Quecksilber und fügt die zur Zersetzung nöthige Menge Salzsäure hinzu, so kann man mit Aether der Flüssigkeit die gechlorte Säure entziehen. Man erhält die Chlorcitronensäure als zähe, sich sehr leicht zersetzende Masse, welche bei der Reduction wahrscheinlich in Citronensäure übergeht. Beim Erhitzen mit Wasser wird das Chloratom sehr leicht unter Bildung von Oxycitronensäure abgegeben. Um diese Säure darzustellen, wird die vom Quecksilber befreite Lösung von chlorcitronensaurem Natrium mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, abgedampft und mit Aetheralkohol die Säure vom Chlornatrium getrennt. Nach Entfernung des Aetheralkohols nimmt man mit Wasser auf, versetzt mit Kalkmilch und erhitzt längere Zeit. Die Verdünnung wird so gewählt, dass der aconitsaure Kalk in Lösung bleibt, während der sehr schwer lösliche oxycitronensaure Kalk sich ausscheidet. Man zersetzt denselben mit Schwefelsäure, entfernt den Gyps durch Zusatz von Alkohol, die überschüssige Schwefelsäure sodann durch die nöthige Menge Bariumhydroxyd und dampft die Lösung der Säure ein. Zur Reinigung führt man dieselbe durch essigsaures Blei in das Bleisalz über und zersetzt dieses durch Schwefelwasserstoff.

Die Oxycitronensäure bildet eine zähe, zerfliessliche Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich ist.

Alkalisalze der Oxycitronensäure. Das neutrale, einfach- und zweifachsaure Kaliumsalz, das einfach- und zweifachsäure Natriumsalz krystallisiren nicht. Das neutrale Natriumsalz zeigt nach monatelangem Stehen undeutliche Spuren von Krystallisation.

Oxycitronensaures Calcium, $(C_6H_5O_8)_2Ca_3 + 9HO$. Fällt zunächst unkrystallinisch, verwandelt sich jedoch nach sehr langem Erhitzen unter Wasser in mikroskopische Nädelchen von prismatischer Gestalt. Verliert sein Wasser bei 210°, ist in Wasser sehr schwer, in verdünnter Essigsäure leicht löslich.

Bariumsalz, $(C_6H_5O_8)_2Ba_3 + 5H_2O$. Amorph, beim Kochen mit Wasser körnig werdend, in diesem schwerer löslich als das Calciumsalz, in Essigsäure leicht löslich. Verliert sein Wasser bei 210°.

Cadmiumsalz, $C_6H_4O_8Cd_2 + 3H_2O$. Bestcharakterisirtes Salz der Oxycitronensäure. Wird unter kochendem Wasser, schneller und vollständiger beim Behandeln mit Wasser bei 130° krystallinisch. Mikroskopische, regelmässige, durchsichtige, rhombisch gestaltete Tafeln. In Wasser wenig, auch in verdünnter Essigsäure schwierig löslich. Verliert sein Wasser bei 210—220°.

Kupfersalz, $C_6H_4O_8Cu_2 + 2H_2O$.

Das Bleisalz ist sehr schwer löslich; die Silber- und Quecksilbersalze sind schwer lösliche, beim Stehen unter der Flüssigkeit sich allmählich, beim Kochen sehr rasch zersetzende Niederschläge.

Oxycitronensäuretriäthylester, $C_6H_5O_8(C_2H_5)_3$. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. — Geruchlose, ölige, beim Destilliren sich zersetzende Flüssigkeit (43).

Eine Oxycitronensäure, welche wahrscheinlich mit der beschriebenen identisch ist, wurde im Runkelrübensaft aufgefunden. Sie krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, ihr Calciumsalz enthält 10 Mol. Wasser. Im Uebrigen stimmen ihre Eigenschaften mit denjenigen der Säure aus Aconitsäure überein (45).

Die Citronensänre leitet sich von einer Säure $CH_2(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$ ab durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl. Diese Säure ist seit längerer Zeit bereits bekannt; es ist die

Tricarballylsäure (Carballylsäure), $CH_2(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$. Sie wurde zuerst von DESSAIGNES (119) durch Reduction der Aconitsäure mit Natriumamalgam und von SIMPSON (120) durch successive Behandlung von Tribromallyl, $CH_2BrCHBrCH_2Br$, mit Cyankalium und Kalihydrat erhalten. WICHELHAUS (121) erkannte die so entstehenden Säuren als identisch. Sie kommt unter gewissen Umständen in den Runkelrüben vor oder entsteht doch im ausgepressten Rübensaft (122). Man erhält die Tricarballylsäure ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Aconitsäureäthylester (130), beim Verseifen der bei der Einwirkung von Cyankalium auf Dichlorglycid (123), auf Chlorcrotonsäureester aus Butylchloral (124) und auf Chlorisocrotonsäureester aus Acetessigester (125) entstehenden Cyanide. Sie bildet sich bei der Oxydation von Gallussäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (126) und der Diallylessigsäure mit verdünnter Salpetersäure (127), ferner beim Behandeln des Acettricarballylsäureesters (aus Acetsuccinsäureester — vergl. Bd. I, pag. 20 — durch die successive Einwirkung von Natrium und Chloressigester dargestellt) mit Basen (128) und beim Erhitzen der Isallylentetracarbonsäure, $CH_2(COOH)C(COOH)_2CH_2COOH$ auf 151° (129). — Die Tricarballylsäure bildet rhombische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 40.52 Thle. Säure (119). Als Schmelzpunkt der Tricarballylsäure wird von den meisten Autoren 158° angegeben. Jedoch schwanken die Angaben zwischen 155 und 168°. Beim Erhitzen sublimirt sie theilweise unzersetzt. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen. Die wässrige Lösung der Säure erzeugt in Eisenchloridlösung (121), sowie mit essigsaurem Blei einen Niederschlag. Das gefällte Bleisalz ist in starker Essigsäure löslich (120).

Salze der Tricarballylsäure. Von solchen seien erwähnt:

Einfach saures tricarballylsaures Natrium, $C_3H_5(COONa)_2COOH + 2H_2O$ (119).

Einfach saures tricarballylsaures Kalium, $C_3H_5(COOK)_2COOH$ (bei 100° getrocknet). Sehr hygroskopisch (123).

Zweifach saures Kaliumsalz, $C_3H_5(COOK)(COOH)_2$. Schön krystallisirend (123).

Bariumsalz, $(C_6H_5O_6)_2Ba_3 + 6H_2O$. Niederschlag. Verliert sein Wasser bei 130° (130).

Saures Bariumsalz, $C_3H_6O_6Ba$. Aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällter Niederschlag (123).

Kalksalz, $(C_6H_5O_6)_2Ca_3 + 4H_2O$. Wenig in Wasser löslich (130).

Kupfersalz, $(C_6H_5O_6)_2Cu_3$. In Wasser unlösliches, bläulichgrünes Pulver (120).

Bleisalz, $(C_6H_5O_6)_2Pb_3$. Körnig werdender, gegen Licht und Wärme ziemlich beständiger Niederschlag (120) (123).

Tricarballylsäure-Aethylester, $C_3H_5(COOC_2H_5)_3$. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Tricarballylsäure und Alkohol (120), sowie beim Erhitzen des Acettricarballylsäureesters (128) entstehend. — Siedep. 295—300°.

Amylester, $C_3H_5(COOC_5H_{11})_3$. Ueber 360° siedendes Oel (120).

Glycerintricarballylsäure (120).

Chlortricarballylsäure-Methylester, $C_3H_4Cl(COOCH_3)_3$. Aus Citronensäure-Methylester und Phosphorpentachlorid. — Oel, bei der Destillation in Aconitsäuremethylester übergehend (31).

Bromtricarballylsäure, $C_3H_4Br(COOH)_3$ (131).

Amidotricarballylamid, $C_3H_4(NH_2)(CONH_2)_3$, entsteht bei monatelangem Stehen von Citronensäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak. — Warzenförmig vereinigte Nadeln (132).

Wird Citronensäure erhitzt (s. pag. 30), so entsteht als erstes Produkt der Zersetzung

$$\begin{matrix} CHCOOH \\ \| \\ C\quad COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

Aconitsäure (Equisetsäure), (Formel oben). Sie wurde zuerst von PESCHIER in *Aconitum Napellus* aufgefunden, kommt aber auch in anderen *Aconitum*-Arten, sowie in verschiedenen *Equisetum*-Arten (BRACONNOT, REGNAULT, LIEBIG, BAUP, DESSAIGNES), im Kraut von *Delphinium consolida* (WICKE), von *Achillea Millefolium* (HLASIWETZ), im *Helleborus niger* (BASTICK), in *Adonis vernalis* (LINDEROS), im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker (BEHR, PARSONS), im Runkelrübensaft (v. LIPPMANN) vor. Citronensäure geht unter verschiedenen Bedingungen in Aconitsäure über, so, wie bereits erwähnt, beim Erhitzen (46), ferner beim Kochen mit Salzsäure (47), bei mehrstündigem Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° (14), beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (48), bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (49), beim Behandeln derselben mit Chlorphosphor und Zersetzen des Produktes mit Wasser (34), beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 175° (43).

Darstellung. Citronensäure wird zur Gewinnung der Aconitsäure im Grösseren im Paraffinbad auf 140° erhitzt und durch die Masse 1 Tag lang Salzsäuregas hindurchgeleitet. Hierauf löst man in wenig Wasser, dampft zur Trockne, zerkleinert das Produkt und behandelt dasselbe mit sorgfältig von Wasser und Alkohol befreitem Aether. Von der ungelöst bleibenden Citronensäure wird abfiltrirt und das nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Produkt durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt (50). — Dass Aconitsäure frei von Citronensäure ist, kann man daran erkennen, dass die mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzte Lösung der Säure sich beim Kochen nicht trübt. Ferner entsteht in mit Eisenchlorid versetzter Aconitsäurelösung durch Ammoniak eine Fällung, welche beim Vorhandensein von selbst sehr kleinen Mengen Citronensäure ausbleibt (43).

Die Aconitsäure bildet vierseitige Blättchen (52) oder kleine Nadeln, welche bei 187—188° unter Zersetzung schmelzen (51). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° zerfällt sie in Kohlensäure und Itaconsäure (s. unten). Aconitsäure löst sich bei 13° in 5·37 Thl. Wasser (53); 88proc. Weingeist nimmt bei 12° die Hälfte seines Gewichts auf (52). In Aether ist die Säure leicht löslich. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird sie in Diconsäure (s. unten) übergeführt. Bei der durch Casein eingeleiteten Gährung ihres Kalksalzes liefert sie Bernsteinsäure (53). Zersetzung durch Destillation (s. oben, pag. 30). Ueberführung in Tricarballylsäure und deren Derivate (s. d.).

Salze der Aconitsäure (55). Die Aconitsäure ist eine dreibasische Säure und ist daher befähigt, neutrale einfach- und zweifach-saure Salze zu bilden. Von Salzen seien erwähnt:

Die neutralen Alkalisalze sind nicht krystallisirt erhalten worden.

Zweifach saures aconitsaures Kalium, $C_3H_3(COOH)\cdot(COOK)_2$. Blättchen (52).

Zweifach saures aconitsaures Ammonium, $C_6H_5O_6\cdot NH_4$. Warzige Krusten (51).

Calciumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$. Kleine, wohl ausgebildete Krystalle. Verliert sein Wasser bei 280° (51).

Aconitsaures Silber, $C_3H_3(COOAg)_3$. Dickflockiger Niederschlag, welcher sich beim Trocknen in mikroskopische Täfelchen verwandelt (51).

Die freie Säure wird durch essigsaures Blei und salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, dagegen nicht durch salpetersaures Silber und salpetersaures Blei (52).

Aconitsäure-Methylester, $C_3H_3(COOCH_3)_3$, entsteht beim Erwärmen des bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citronensäuremethylester entstehenden chlorhaltigen Produktes und beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von Aconitsäure. Siedep. 270—271° (31).

Aconitsäure-Aethylester, $C_3H_3(COOC_2H_5)_3$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure (54), sowie beim Behandeln von Citronensäureester mit Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid bei 100° (36). Er siedet bei 275° unter theilweiser Zersetzung (15) bei gew. Druck, dagegen unzersetzt unter 250 Millim. Druck bei 250—253°. Spec. Gew. 1·1064 (36).

Diconsäure (14), $C_9H_{10}O_6$. Zweibasische Säure, welche sich neben Kohlensäure und Kohlenoxyd beim Erhitzen von Citronensäure oder Aconitsäure mit conc. Salzsäure auf 190—200° bildet.

$$\underset{\text{Citronensäure}}{2C_6H_8O_7} = \underset{\text{Diconsäure}}{C_9H_{10}O_6} + 2CO_2 + CO + 3H_2O.$$

Daneben bleibt unzersetzte Citronensäure. Man neutralisirt zur Trennung mit kohlensaurem Natrium, versetzt mit Chlorbaryum, dampft ein und lässt krystallisiren. Leicht lösliches diconsaures Baryum bleibt in Lösung. Man versetzt diese mit Salzsäure, dampft zur Trockne, zieht die Diconsäure mit Aether aus und befreit dieselbe, nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist, durch Abwaschen mit conc. Salzsäure von anhaftendem Syrup.

Die Diconsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus diesen Mitteln in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. Die Säure liefert bereits bei 190° ein krystallinisches Sublimat und schmilzt bei 199—200° unter schwacher Bräunung.

Diconsaures Kalium, $C_9H_8O_6K_2$. In Wasser sehr leicht löslich.

Diconsaures Ammonium, $C_9H_8O_6(NH_4)_2$.

Diconsaures Barium, $C_9H_8O_6Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallkrusten, welche sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure bilden. In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Verliert sein Wasser bei 200°.

Saures Bariumsalz, $(C_9H_9O_6)_2Ba$.

Diconsaures Strontium, $C_9H_8O_6Sr$. Klein-krystallinisch. In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Verliert sein Krystallwasser bei 200°.

Diconsaures Calcium, $C_9H_8O_6Ca + H_2O$. Klein-krystallinisch; in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Verliert sein Wasser bei 170°.

Diconsaures Magnesium, $C_9H_8O_6Mg + 6H_2O$. Verliert sein Wasser bei 160°

Diconsaures Manganoxydul, $C_9H_8O_6Mn + 5H_2O$. Gut ausgebildete, farblose, tafelförmige Krystalle, welche ihr Wasser bei 160° abgeben.

Diconsaures Kobalt, $C_9H_8O_6Co + 6H_2O$. Tafelförmige, monokline Krystalle. Das rosenrothe wasserhaltige Salz verliert sein Wasser bei 200° und wird blau.

Diconsaures Nickel, $C_9H_8O_6Ni + 6H_2O$.

Zinksalz, $C_9H_8O_6Zn + 6H_2O$. Monokline Tafeln, welche ihr Wasser bei 150° abgeben.

Saures Zinksalz, $(C_9H_9O_6)_2Zn + 7H_2O$. Monokline Krystalle. Verliert sein Wasser bei 150°.

Diconsaures Kupfer, $C_9H_8O_6Cu + 3H_2O$. In Wasser unlösliche blaugrüne Säulen. Verliert sein Wasser bei 160°.

Basisch diconsaures Zinnoxydul, $C_9H_7O_6(SnOH)Sn + 4H_2O$. Voluminöser Niederschlag, der beim Versetzen von diconsaurem Baryum mit möglichst säurefreiem Zinnchlorür entsteht. Sowohl in Säuren als auch im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Verliert sein Wasser bei 200°.

Die freie Diconsäure erzeugt mit einer Lösung von Zinnchlorür einen weissen gelatinösen Niederschlag. Ihre löslichen Salze werden auch durch Eisenchlorid und basisches essigsaures Blei gefällt.

Diconsäureäthylester, $C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$. Diconsäure wird mit absolutem Alkohol behandelt, der mit Salzsäure gesättigt ist. Weder für sich, noch mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar.

Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Bei der Destillation der Citronensäure bilden sich die Anhydride der Citraconsäure und Itaconsäure (vergl. pag. 30). Diese Säuren sind zweibasisch, sind beide nach der Formel $C_5H_6O_4$ zusammengesetzt. Sie können leicht in einander, sowie in eine dritte Isomere, die Mesaconsäure, übergeführt werden. Alle drei Säuren liefern bei der Reduktion Brenzweinsäure, ($C_5H_8O_2 = CH_3CH(COOH)CH_2(COOH)$, und durch Addition von zwei Halogenatomen, von Halogenwasserstoffsäuren, sowie von unterchloriger Säure Derivate der Brenzweinsäure (s. diese). Die bisher vorliegenden Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass der Mesaconsäure und der Citraconsäure eine Constitutionsformel $CH_3C_2H(COOH)_2$ zuzuschreiben ist, so dass dieselben in der gleichen Beziehung zu einander stehen, wie Fumarsäure und Maleïnsäure (s. Bd. I., pag. 37). Danach würde Mesaconsäure als Methylfumarsäure, Citraconsäure als Methylmaleïnsäure aufzufassen sein. Das Schema $CH_2{:}C(COOH)\cdot CH_2COOH$ erscheint als wahrscheinlichster Ausdruck der Constitution der Itaconsäure.

Citraconsäure, $C_3H_4(COOH)_2$. Zuerst von LASSAIGNE (73) bei der Destillation der Citronensäure erhalten. Die Säure oder vielmehr deren Anhydrid bildet sich ausserdem bei der Destillation der Milchsäure (74), der Itaconsäure (56), Citramalsäure (75), Itamalsäure (76), Oxybrenzweinsäure (76a), beim Erhitzen von Mesaconsäure mit Acetylchlorid auf etwas über 100° (68). Citraconsäure erhält man auch beim Behandeln von Citronensäure mit Jodwasserstoffsäure (77).

Darstellung. Aus Citronensäureanhydrid (s. unten) und Wasser.

Nadeln oder rhombische Säulen vom Schmp. 80°. Spec. Gew. 1·617 (63). Zerfällt bei der Destillation in Anhydrid und Wasser (78). Löslich in 0·42 Thln. Wasser von 15° (79). Mit den Wasserdämpfen flüchtig (80). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Itaconsäure (s. d.) und bei der Elektrolyse ihres Kaliumsalzes Allylen, $CH_3C \equiv CH$, neben Acrylsäure und Mesaconsäure (81). Geht beim Behandeln mit Salpetersäure (82) (82a), Salzsäure (83), Bromwasserstoffsäure (84), Brommethyl (83), Jodwasserstoffsäure (85), sowie beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 180—200° (106) in Mesaconsäure über. Beim Behandeln der Citraconsäure mit conc. Salpetersäure entstehen Eulyt, ($C_6H_6N_4O_7$, Prismen vom corr. Schmelzpunkt 99·5°) und Dyslyt, ($C_8H_6N_4O_8$, lange Nadeln vom corr. Schmp. 189°) neben einem gelben Oel (86). Citraconsäure verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und Brom zu entsprechenden Derivaten der Brenzweinsäure, Citrabrombrenzweinsäure u. s. w. Chlor, in die Lösung von citraconsaurem Natrium geleitet, erzeugt u. a. Chlorcitramalsäure.

Saures citraconsaures Ammoniak, $C_5H_5O_4NH_4$. Blättchen (78).

Citraconsaures Baryum, $C_5H_4O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Perlglänzende Blättchen, welche bei 100° ihr Wasser verlieren (74).

Saures citraconsaures Strontium, $(C_5H_5O_4)_2Sr + 3H_2O$. Grosse, glänzende Krystalle (78).

Citraconsaures Calcium, $C_5H_4O_4Ca + H_2O$. Durchsichtige, über einander geschichtete Tafeln (80).

Saures Calciumsalz, $(C_5H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$. Verliert sein Wasser bei 120° (78).

Bleisalz, $C_5H_4O_4Pb$. Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird (73, 78, 87).

Citraconsaures Silber, $C_5H_4O_4Ag_2$. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln. In Ammoniak löslich (78) (88).

Saures Silbersalz, $C_5H_5O_4Ag$ (82).

Citraconsäure-Methylester, $C_3H_4(COOCH_3)_2$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl; aus Citraconsäure, Methylalkohol und Salzsäure (89) (66). Siedepunkt 210·5°. Spec. Gew. 1·1172 bei 13·8° (66), 1·1050 bei 30°, bez. auf Wasser von gleicher Temperatur (89). Optische Eigenschaften (89) (108).

Citraconsäure-Aethylester, $C_3H_4(COOC_2H_5)_2$. Aus Citraconsäure, Aethylalkohol und Salzsäure (90) (68) (89); aus Citraconylchlorid und Alkohol (95). Siedep. 231°, spec. Gew. 1·047 bei 15° (66), 1·038 bei 30°, bez. auf Wasser von gleicher Temperatur. Optische Eigenschaften (89) (108).

Citraconsäureanhydrid, $C_3H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O$, entsteht bei der trocknen Destillation der Citronensäure und der Citraconsäure (91), sowie beim Behandeln der letzteren mit Acetylchlorid (92) (vergl. oben unter Citraconsäure).

Zur Darstellung wird entwässerte Citronensäure in Antheilen bis zu 250 Grm. einer möglichst raschen Destillation unterworfen und das Destillat fraktionirt. Ausbeute aus 1 Kilogr. wasserhaltiger Citronensäure 217 Grm. (93).

Siedep. 213—214°, 122° unter 43 Millim. Druck (57). Spec. Gew. 1·241 bei 14° (Crasso 91). Flüssiges Citraconsäureanhydrid kann durch Abkühlen in einer Kältemischung und Eintragen eines Krystalls von Itaconsäureanhydrid zum Erstarren gebracht werden. Schmp. 7° (66). Beginnt bereits bei 160° sich theilweise zu zersetzen unter Bildung von Xeronsäureanhydrid (94) (s. d.).

Citraconylchlorid, $C_3H_4(COCl)_2$. Aus Citraconsäure und Phosphorsuperchlorid (95) (71). Siedep. 175° (95), 95° bei 17·5 Millim. Druck. Spec. Gew. 1·408 bei 16·4° bez. auf Wasser von derselben Temperatur.

Citraconamid, $C_3H_4(CONH_2)_2$, entsteht aus dem Methylester, schwieriger aus dem Aethylester durch Einwirkung wässrigen Ammoniaks. Krystallisirt aus Wasser in Tafeln, ist leicht löslich, selbst in kaltem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt bei 184—191° unter Zersetzung und Uebergang in Citraconimid (71).

Citraconimid, $C_3H_4(CO)_2NH$, entsteht auch, wenn Citraconsäure mit überschüssigem Ammoniak eingedampft und die Masse schliesslich bis auf 180° erhitzt wird. — Bernsteingelbe, in heissem Wasser und Alkohol wenig, in kaltem Wasser unlösliche Masse (96).

Chlorcitraconsäureanhydrid, $C_3H_3Cl{<}^{CO}_{CO}{>}O$, bildet sich bei der Destillation der Chlorcitramalsäure (97) und der Dichlorbrenzweinsäure (98). — Glänzende Blättchen vom Schmp. 100°. Sublimirt bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Siedep. 212°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Löst sich langsam in Wasser unter Bildung des Hydrates. Dieses kann jedoch nicht isolirt werden. Selbst wenn man die angesäuerten Lösungen der chlorcitraconsauren Salze mit Aether ausschüttelt, bleibt beim Verdunsten des letzteren das Anhydrid zurück. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure erhält man Brenzweinsäure.

Chlorcitraconsaure Salze.

Chlorcitraconsaures Barium, $C_3H_3Cl(COO)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser ziemlich schwer, noch weniger in Weingeist lösliche Krystalle. Verliert sein Wasser bei 100° (97).

Kalksalz, $C_5H_3ClO_4Ca$. Mikroskopische, wenig in Wasser, noch weniger in Alkohol lösliche Warzen (98).

Silbersalz, $C_5H_3ClO_4Ag_2$. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen. In kaltem Wasser schwer löslich.

Saures Silbersalz, $C_5H_4ClO_4Ag$. Kleine Prismen.

Bleisalz, $C_5H_3ClO_4Pb$, Amorphes, wenig lösliches Pulver (97).

Bromcitraconsäure, $C_3H_3Br(COOH)_2$, und Bromcitraconsäureanhydrid, $C_3H_3Br{<}^{CO}_{CO}{>}O$. Das letztere entsteht beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Brom auf 140° (99), bei der Destillation der Citrabibrombrenzweinsäure (100), bei der Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure (am besten erhitzt man 10 Thle. Brenzweinsäure, 24 Thle. Brom und 10 cc. Wasser 2 Stunden auf 120°) (101, 103, 104), bei der Destillation von Mesadibrombrenzweinsäure (102) und beim Kochen dieser Säure mit Wasser (104). — Das Anhydrid bildet Krystallblätter vom Schmp. 99—100°, der Siedepunkt liegt bei etwa 225°. Spec. Gew. 1·935 bei 23°. Es ist leicht löslich in heissem Schwefelkohlenstoff, weniger in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in heissem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in Chloroform. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° liefert es Allylen (103). Mit den Wasserdämpfen ist es flüchtig.

Die Bromcitraconsäure ist jedenfalls in der Lösung des Anhydrids in Wasser enthalten. Jedoch fällt aus heissem Wasser das Anhydrid als solches aus. Dasselbe findet statt, wenn die wässrige Lösung über Schwefelsäure langsam verdunstet wird (100). Von Natriumamalgam wird die Säure zu Brenzweinsäure reducirt (101).

Bromcitraconsaures Kalium, $C_5H_3BrO_4K_2$. Zerfliessliche, in absolutem Alkohol unlösliche Krystallmasse (101).

Bromcitraconsaures Ammonium, $C_5H_3BrO_4(NH_4)_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und absolutem Alkohol (101).

Bromcitraconsaures Baryum, $C_5H_3BrO_4Ba + H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade in feinen Nadeln ab, die sich zu blättrig aussehenden Aggregaten zusammenlegen (104).

Bromcitraconsaures Calcium, $C_5H_3BrO_4Ca$, scheidet sich mit 2 Mol. H_2O ab, wenn zur Lösung des Ammoniumsalzes Chlorcalcium und absoluter Alkohol gesetzt wird, und ist in dieser Form in Wasser leicht löslich (101). Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade fällt es mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in charakteristischen, harten, farblosen, in Wasser schwer löslichen Krystallen aus. Verliert sein Wasser bei 140—150° (104).

Silbersalz, $C_5H_3BrO_4Ag_2$. Rasch krystallinisch werdender Niederschlag (100), der sich beim Kochen mit Wasser bräunt (101).

Oxycitraconsäure, $C_3H_3(OH)(COOH)_2$, entsteht beim Behandeln des Chlorcitramalsäureesters, der Chlorcitramalsäure oder ihres Bariumsalzes mit Basen neben Citraweinsäure, Aceton nnd Kohlensäure. Sie kann auch durch Kochen von Citradichlor- und Citradibrombrenzweinsäure, von Mesadibrombrenzweinsäure, sowie Hydrochloroxycitraconsäure mit Baryt erhalten werden.

Zur Darstellung wird Monochlorcitramalsäure in kochendem Wasser gelöst, überschüssiges Barytwasser zugesetzt und so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure bildet, und dann schnell filtrirt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Nadeln des oxycitraconsauren Baryums, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Das Baryumsalz wird durch Salzsäure zersetzt und die Oxycitraconsäure mit Aether aufgenommen.

Oxycitraconsäure krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Beim Erhitzen wird sie bei 120 bis 130° weich und bläht sich zu einer schaumigen Masse auf, deren wässrige Lösung alle Reaktionen der Citraweinsäure zeigt. Ebenso geht sie beim Erhitzen

mit Wasser auf 110—120° in Citraweinsäure über. Mit Brom geht sie keine Reaktion ein. Ebensowenig wird sie von Natriumamalgam reducirt. Dagegen kann man sie durch Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 100—110° in Citramalsäure überführen. Salzsäure verwandelt sie sehr leicht in Hydrochloroxycitraconsäure, eine mit Chlorcitra- und Chloritamalsäure isomere Säure.

Oxycitraconsaure Salze. Von solchen seien erwähnt:

Saures oxycitraconsaures Kalium, $C_5H_5O_5K$. Mikroskopische Prismen.

Saures Ammoniumsalz, $C_5H_5O_5NH_4$. Mikroskopische Prismen.

Neutrales Ammoniumsalz, $C_5H_4O_5(NH_4)_2$. Central angeordnete Nadeln.

Bariumsalz, $C_5H_4O_5Ba + 4H_2O$. Glänzende, in heissem Wasser reichlich, in kaltem kaum lösliche Nadeln. Verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure. Wird bei tagelangem Kochen mit Wasser nicht zersetzt; beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Wasser auf 120° entsteht zunächst citraweinsaures Baryum, dann Kohlensäure und ein öliger Körper.

Strontiumsalz, $C_5H_4O_5Sr + 4H_2O$. Dem Bariumsalz ähnlich.

Bleisalz, $C_5H_4O_5Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$. Besonders charakteristisch. Seideglänzende, sehr schwer lösliche Nadeln, welche über Schwefelsäure oder bei 100° $4H_2O$ verlieren und bei 120° sich anfangen zu zersetzen. Es kann nicht aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden, da es dabei partielle Zersetzung erleidet. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° geht es in citraweinsaures Blei über.

Silbersalz. Weisser Niederschlag, der in kurzer Zeit braun wird und beim Kochen mit Wasser metallisches Silber ausscheidet (Unterschied von Citraweinsäure).

Mit Eisenchlorid giebt neutrales oxycitraconsaures Kalium einen im Ueberschuss beider Agentien löslichen röthlichbraunen Niederschlag. Kocht man denselben mit der eisenchloridhaltigen Flüssigkeit, so verschwindet er vollständig. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und ein stechend riechender, Lackmus nicht röthender Körper, während die Flüssigkeit dunkel braungrün wird und Eisenoxydulsalz enthält (118) (44).

Xeronsäureanhydrid, $C_6H_{10}{<}^{CO}_{CO}{>}O \left[\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}{>}C_2{<}^{CO}_{CO}{>}O\right.$ = Diäthylmaleinsäureanhydrid (?) (109)]. Von Fittig (110) in den Produkten der trocknen Destillation der Citronensäure aufgefunden. Es ist ein Produkt der Zersetzung des Citraconsäureanhydrids durch Hitze.

Das letztere beginnt bereits bei 160°, langsam Kohlensäure abzuspalten; erhitzt man es am Rückflusskühler, so tritt lebhafte Kohlensäureentwicklung ein und nach einigen Stunden geht der grössere Theil des entstandenen Produktes oberhalb des Siedepunktes des Citraconsäureanhydrids über. Aus diesem Antheil erhält man durch Destillation mit den Wasserdämpfen das Xeronsäureanhydrid. Man behandelt das Destillat mit überschüssigem kohlensaurem Calcium in gelinder Wärme, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Sieden. Es scheidet sich xeronsaures Calcium ab, das abfiltrirt und durch Digeriren mit Salzsäure zersetzt wird.

Das Xeronsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Es siedet bei 242°, erstarrt bei — 18° noch nicht, ist mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Xeronsäure selbst, $C_6H_{10}(COOH)_2$, ist nicht darstellbar. Aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, spaltet sie alsbald Wasser ab und geht in das Anhydrid über (110).

Xeronsaures Calcium liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Propionsäure (111).

Xeronsaures Calcium, $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$, ist das für die Xeronsäure am meisten charakteristische Salz. Am besten stellt man es durch Versetzen der Lösung des Xeronsäureanhydrids in Ammoniak mit Chlorcalcium dar. In der Kälte bleibt die Lösung klar; beim Erhitzen scheidet sich das Salz in krystallinisch werdenden Flocken ab. Beim Erkalten löst es sich nicht wieder auf. Verliert sein Krystallwasser vollständig bei 170°.

Xeronsaures Barium, $C_8H_{10}O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Verhält sich wie das Calciumsalz. Verliert sein Wasser bei 140°.

Xeronsaures Silber, $C_8H_{10}O_4Ag_2$. Salpetersaures Silber erzeugt in der schwach ammoniakalischen Lösung des Anhydrids einen selbst in heissem Wasser nur sehr wenig löslichen, pulverigen Niederschlag (110).

Mesaconsäure, (Citracartsäure) $C_3H_4(COOH)_2$. Zuerst von GOTTLIEB (82) und gleichzeitig von BAUP (82a) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure erhalten. Bildet sich auch aus dieser Säure beim Erhitzen mit Salzsäure (83), Bromwasserstoffsäure (84), Brommethyl (83), Jodwasserstoffsäure (85), bei der Einwirkung von Jodkalium auf Citra- und Mesabibrombrenzweinsäure (105), beim Erhitzen von Citra- oder Itaconsäure mit wenig Wasser auf 180—200° und bei der successiven Einwirkung von Cyankalium in alkoholischer Lösung und Kalihydrat auf Itamonochlorbrenzweinsäure (106).

Darstellung. 2 Thle. Citraconsäureanhydrid werden mit 2 Thln. Wasser und 3 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,074 (1 Thl. käufl. conc. Säure und 4 Thle. Wasser) bis zum Beginn der Entwicklung rother Dämpfe eingedampft. Die beim Erkalten sich abscheidende Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. Ausbeute aus 200 Grm. Citraconsäureanhydrid 105 Grm. reine Mesaconsäure (93). Neben Mesaconsäure entsteht dabei u. a. Oxalsäure (82).

Die Mesaconsäure krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem (82). Aus Alkohol fällt sie in Prismen aus (82a). Schmp. 200° (93). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2·7 Thle. und kochend 117·9 Thle. Mesaconsäure; 100 Thle. 90procentigen Weingeists lösen bei 17° 30·6 Thle. und in der Siedehitze 95·7 Thle. Mesaconsäure (107). Kann unzersetzt sublimirt werden; der Dampf reizt zu Husten. Bei der Destillation geht sie bei 250° über und liefert Citraconsäureanhydrid (106). Dieselbe Umwandlung erleidet sie beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf etwas über 100° (68). Liefert bei der Electrolyse Allylen, $CH_3C{\equiv}CH$ (81). Verbindet sich nicht in der Kälte mit Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure, bei höherer Temperatur entsteht Citrabrom- resp. Citrachlorbrenzweinsäure; mit Brom liefert sie in der Wärme Mesabibrombrenzweinsäure. Chlor, in die wässrige Lösung der Säure oder des Natriumsalzes geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure.

Saures mesaconsaures Ammoniak, $C_5H_5O_4NH_4$. Sehr leicht lösliche Krystalldrusen (107).

Mesaconsaures Silber, $C_5H_4O_4Ag_2$. In Wasser sehr schwer löslicher, krystallinisch werdender Niederschlag, den salpetersaures Silber in den neutralen Lösungen mesaconsaurer Salze erzeugt (107).

Saures Silbersalz, $C_5H_5O_4Ag$. In heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Mesaconsaures Barium, $C_5H_4O_4Ba + 4H_2O$. In Wasser ziemlich leicht lösliche, monokline Krystalle (107).

Saures Bariumsalz, $(C_5H_5O_4)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?) (107).

Calciumsalz, $C_5H_4O_4Ca + H_2O$. Kleine Nadeln, löslich in $16\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 20° (82a).

Bleisalz, $C_5H_4O_4Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$. Fällt krystallinisch aus, wenn man die Lösung eines neutralen mesaconsauren Salzes mit essigsaurem oder salpetersaurem Blei bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in einer Lösung von salpetersaurem Blei. Führt man die Fällung des Bleisalzes in der Wärme aus, so erhält man ein jedenfalls wasserärmeres Salz als zähe, beim Erkalten erhärtende Masse. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das Bleisalz in kurzen Nadeln (107).

Saures Bleisalz, $(C_5H_5O_4)_2Pb$, krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen Nadeln (107).

Mesaconsaures Kupfer, $C_5H_4O_4Cu + 2H_2O$. Blaue, körnige Krystalle (82a).

Mesaconsäure-Methylester, $C_5H_4O_4(CH_3)_2$. Aus Mesaconsäure, Methyl-

alkohol und Salzsäure (66) (89). Siedep. 203·5°. Spec. Gew. 1·1293 bei 11·8° (66), 1·1138 bei 30°, bez. auf Wasser von gleicher Temp. (89). Optische Eigenschaften (89) (108).

Mesaconsäure-Aethylester, $C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. Aus Mesaconsäure, Alkohol und Schwefelsäure (107) oder Salzsäure (68) (89). Siedep. 229°, spec. Gew. 1·043 bei 20° (66), 1·039 bei 30°, bez. auf Wasser von gleicher Temp. Optische Eigenschaften (89) (108).

Mesaconylchlorid, $C_3H_4(COCl)_2$. Mesaconsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und das Produkt unter vermindertem Druck destillirt. — Siedep. 80° bei 17 Millim. Druck (68).

Mesaconamid, $C_3H_4(CONH_2)_2$, bildet sich beim Behandeln des Mesaconsäuremethylesters mit wässrigem Ammoniak. Schwieriger entsteht es aus dem Aethylester. Krystallisirt aus Wasser in plattenförmigen, beim Liegen an der Luft matt werdenden Krystallen vom Schmp. 176·50. Beim Kochen mit Wasser erleidet es eine geringe Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak (71).

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

Itaconsäure, (Formel oben). Zuerst von BAUP (56) in den Produkten der trocknen Destillation der Citronensäure aufgefunden. Dabei geht Itaconsäureanhydrid über, welches sich mit dem bei der Reaction entstandenen Wasser in der Vorlage zu Itaconsäure umsetzt (57). Sie bildet sich auch bei der Destillation der Itamalsäure (58), beim Erhitzen der Citraconsäure auf 100° (61), aus Aconitsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (34), aus Citronensäure beim Erhitzen mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser auf 160° (59), beim Kochen des bei der Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf Chlorisocrotonsäureester (aus Acetessigester und Phosphorchlorid) entstehenden Cyanides mit Kalihydrat (60).

Darstellung. Citraconsäureanhydrid wird mit dem 2—3fachen Volum Wasser 6—8 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Abtrennen der Itaconsäure durch Filtration wird die Mutterlauge concentrirt. Wenn sich keine Krystalle mehr abscheiden, erhitzt man die Mutterlauge nochmals mit wenig Wasser auf 150°. Ausbeute nahezu theoretisch (62).

Die Itaconsäure krystallisirt rhombisch, schmilzt bei 160° und hat das spec. Gew. 1·573—1·632 (63). Sie fängt bereits unterhalb des Schmelzpunktes an sich zu verflüchtigen; bei der Destillation liefert sie Wasser und Citraconsäureanhydrid (56). Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol, auch in Aether löslich. Bei der Electrolyse von itaconsaurem Kalium entsteht neben etwas Acrylsäure und Mesaconsäure Isoallylen, $CH_2 = C = CH_2$ (64). Wird Itaconsäure mit wasserfreier Blausäure auf 140—150° erhitzt, so entsteht eine syrupartige, stickstoffhaltige (?) Masse, welche bei der Destillation Citraconsäure, beim Behandeln mit Schwefelsäure Itaconsäure und bei der Einwirkung von Kali Mesaconsäure liefert (65). Itaconsäure verbindet sich mit Brom, Chlor, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu entsprechenden Derivaten der Brenzweinsäure, Itabibrombrenzweinsäure u. s. w., mit unterchloriger Säure zu Chloritamalsäure.

Saures itaconsaures Ammoniak, $C_5H_5O_4NH_4$. In 1¼ Thln. Wasser von 12° löslich. Krystallisirt aus concentrirten Lösungen bei 20° in Tafeln und Säulen, aus verdünnten Lösungen in der Kälte in verwitternden Nadeln mit 1 Mol. Wasser.

Itaconsaures Barium, $C_5H_4O_4Ba + H_2O$. Zu Sternen vereinigte Nadeln, welche bei 100° ihr Wasser nicht abgeben.

Saures Bariumsalz, $(C_5H_5O_4)_2Ba + H_2O$. Rhombische Tafeln.

Itaconsaures Calcium, $C_5H_4O_4Ca + H_2O$. Nadeln, in 45 Thln. Wasser von 18°, nicht reichlicher in heissem löslich, in Alkohol unlöslich.

Saures Calciumsalz, $(C_5H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$. Blättchen, in 13 Thln. Wasser von 12° löslich.

Itaconsaures Silber, $C_5H_4O_4Ag_2$. Krystallmehl, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Ammoniak löslich. Verpufft beim Erhitzen (56).

Itaconsäure-Methylester, $C_5H_4O_4(CH_3)_2$. Aus Itaconsäure, Methylalkohol und Salzsäure. Siedep. 210—212·5°, spec. Gew. 1·1399 bei 14·7° (66).

Itaconsäureäthylester, $C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. Aus itaconsaurem Silber und Jodäthyl (67), aus Itaconsäure, Alkohol und Salzsäure (66). Siedep. 228—229°, spec. Gew. 1·051 bei 15°. Polymerisirt sich langsam und geht in eine glasartige Modifikation über, welche sich bei der Destillation vollständig zersetzt (68, 66).

Itaconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3$, geht bei der Destillation der Citronensäure über (57) und entsteht beim Erwärmen von Itaconsäure mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (69), sowie beim Behandeln von itaconsaurem Silber mit Acetylchlorid (70). In kaltem Aether wenig löslich (70). Krystallisirt aus Chloroform in rhombischen Prismen (66). Siedep. 139—140° bei 30 Millim Druck. Bei der Destillation unter gew. Druck geht es in Citraconsäureanhydrid über, mit Wasser liefert es leicht Itaconsäure (69). Mit Brom verbindet es sich zu Itabibrombrenzweinsäureanhydrid, das bei der Destillation in Bromitaconsäureanhydrid übergeht (68).

Itaconylchlorid, $C_5H_4O_2Cl_2$. Itaconsäureanhydrid wird mit Chlorphosphor auf dem Wasserbade erwärmt. — Zu Thränen reizende Flüssigkeit, unter 17 Millim. Druck bei 89° siedend. Mit Wasser liefert das Chlorid Itaconsäure (68).

Itaconamid, $C_5H_4O_2(NH_2)_2$. Aus Itaconsäuremethylester und wässrigem Ammoniak. Schwieriger aus dem Aethylester entstehend. Krystallisirt aus heissem Wasser in durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 192° (71).

Chloritaconsäure, $C_5H_5ClO_4$, erhält man durch Erhitzen von Aconsäure mir Salzsäure. — In kaltem Wasser wenig lösliche, krystallinische Krusten. Wird durch siedendes Wasser in Aconsäure übergeführt (72).

Bromitaconsäure, $C_5H_5BrO_4$. Durch trockene Destillation der Itadibrombrenzweinsäure, sowie durch Erhitzen der Aconsäure mit Bromwasserstoffsäure erhalten. — Durch Krystallisation aus warmem (nicht siedendem) Wasser gereinigt, schmilzt sie bei 164° unter Zersetzung. Siedendes Wasser, sowie kohlensaure Alkalien führen sie in Aconsäure, Zinn oder Zink in Itaconsäure über (72).

Bromitaconsäureanhydrid s. unter Itaconsäureanhydrid.

Aconsäure, $C_5H_4O_4 \left[\begin{array}{l} CH\cdot CCH_2COOH \\ | \quad\quad | \\ O - CO \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} \quad\quad COOH \\ \quad\quad | \\ CH\cdot C\cdot CH_2 \ (?) \\ | \quad\quad\quad | \\ O \text{——} CO \end{array}\right]$.

Von KEKULÉ (112) durch Zersetzen der Itadibrombrenzweinsäure mit kohlensauren Alkalien, mit Baryt oder Kalk erhalten. Sie entsteht auch aus dieser Säure beim Behandeln mit Wasser und Bleioxyd (113), sowie bei zweistündigem Kochen mit der zehnfachen Menge Wasser (114). Sie bildet sich nach der Gleichung: $C_5H_6Br_2O_4 = 2HBr + C_5H_4O_4$. Auch kann man die Aconsäure durch Kochen der Monobromitaconsäure und Chloritaconsäure mit Wasser darstellen (113).

Darstellung. Je 200 Grm. Itaconsäure werden mit 200 Grm. Wasser zum Brei angerührt und zu demselben 200 Grm. Brom tropfenweise zugesetzt. Die dabei sich bildende warme Lösung lässt nach dem Erkalten die Bibrombrenzweinsäure in Krystallkrusten fallen. 29 Gewichtstheile Bibrombrenzweinsäure werden mit 16 Gewichtstheilen kohlensauren Natriums (beide in vollkommen trocknem Zustand abgewogen) behandelt, indem man die Bibrombrenzweinsäure

in möglichst concentrirter Lösung mit ⅔ der abgewogenen Menge Soda neutralisirt, zum Kochen erhitzt und während des Kochens das in möglichst wenig Wasser gelöste letzte Drittel Soda nach und nach zusetzt. — Dabei muss mit grosser Aufmerksamkeit der Neutralisationspunkt eingehalten werden, da selbst ein geringer Ueberschuss von Soda zur Bildung eines öligen Zersetzungsproduktes der Aconsäure führt. Ist der Sättigungspunkt erreicht, so kocht man noch einmal auf, wobei sich gewöhnlich wiederum saure Reaction einstellt, filtrirt ab und dampft auf dem Wasserbade bei sehr mässiger Temperatur zur Krystallisation ein. Die richtig gesättigte Lösung ist röthlich gefärbt, während ein Ueberschuss von Alkali gelbe Färbung hervorruft. Das auskrystallisirende Natriumsalz wird durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt und nach dem Trocknen mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Man schüttelt die Aconsäure mit Aether aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser (115).

Die Aconsäure krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, flächenreichen, rhombischen Krystallen, welche beim Liegen leicht trübe werden. Sie ist in Wasser leicht löslich, ziemlich auch in Alkohol und in Aether. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt sie in langgezogenen Blättern. Schmp. 164°. Durch Bromwasserstoffsäure wird sie in Bromitaconsäure, durch Chlorwasserstoffsäure in Chloritaconsäure übergeführt (113). Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung (115). Bei der Behandlung mit Barytwasser liefert sie Kohlensäure, Ameisensäure und Bernsteinsäure (115) neben dem schwerlöslichen Baryumsalz einer öligen Säure (113) (115). Diese letztere ist sehr wahrscheinlich Oxyitaconsäure, $C_5H_6O_5$ (115), und zwar identisch mit einer Säure, welche sich beim Kochen der Monochloritamalsäure mit überschüssigem Baryt bildet (117).

Durch längeres Kochen mit Wasser, sowie durch Natriumamalgam wird die Aconsäure in ölige Körper übergeführt (114). Brom wirkt sowohl in Gegenwart von Wasser (116), als in trockenem Zustand (114) bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Aconsäure ein. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 150° erleidet sie eine tiefergehende Zersetzung (116).

Salze der Aconsäure. Die Aconsäure ist einbasisch. Mit Ausnahme des Silbersalzes sind die Salze der Aconsäure leicht löslich selbst in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung derselben zeigt saure Reaction.

Aconsaures Natrium, $C_5H_3O_4Na + 3H_2O$. Trikline Tafeln; wird durch anhaltendes Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt (112, 114).

Bariumsalz, $(C_5H_3O_4)_2Ba$ (nach dem Trocknen bei 150°) (112) (115).

Kupfersalz, $(C_5H_3O_4)_2Cu + 4H_2O$. Dunkelblaue Prismen (115).

Zinksalz, $(C_5H_3O_4)_2Zn + 8H_2O$. Unter 100° schmelzende Krystalle. Verliert sein Wasser bei 100° (115).

Silbersalz, $C_5H_3O_4Ag$. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Krystallschuppen. Zersetzt sich beim Eindampfen seiner Lösung (115).

Aconsäure-Methylester, $C_5H_3O_4CH_3$. Aus aconsaurem Silber und Jodmethyl. Krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen Prismen, ist in Aether leicht, schwerer in Alkohol, schwer in Wasser löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Schmp. 85°. RÜGHEIMER.

Condensation.*) Das Wort Condensation ist aus der Physik in die Chemie herübergenommen worden, indem dabei eine begriffliche Verschiebung der Be-

*) 1) KEKULÉ, Lehrbuch d. Chem. I, pag. 122. 2) WURTZ, Leçon sur quelques points de philosophie chimique, pag. 95. 3) Vergl. u. A. Compt. rend. 54, pag. 515; Ann. Chem. 123, pag. 207; ferner Compt. rend. 62, pag. 905 u. 947; Ann. Chem. 139, pag. 272 u. ff. 4) Ueber Condensation und Polymerie, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 79; ferner Ber. chem. Ges. 3, pag. 65. 5) Ann. Chem. 141, pag. 173. 6) Ann. Chem. 142, pag. 254. 7) Zeit. Chem. 1866, pag. 707. 8) Ann. Chem. 139, pag. 308. 9) Journ. f. pr. Chem. 15, pag. 129. 10) Ann. Chem. 141, pag. 129. 11) Ann. Chem. 140, pag. 306. 12) Zeit. Chem. 1867, pag. 214. 13) Ann. Chem. 179,

deutung eintrat, so aber, dass man doch seiner ethymologischen Abstammung Rechnung trug.

In der Physik versteht man unter Condensation die Verdichtung der Gase zu Flüssigkeiten. In der Chemie dagegen die Verdichtung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem einzigen.

Vorübergehend hat man in der Chemie auch von condensirten Typen gesprochen, d. h. man hat z. B. mehrbasische Säuren, mehratomige Alkohole u. s. f. von zwei oder mehreren Molekülen Wasser abgeleitet, man hat sie auf den polymeren oder multiplen (1) Typus oder auch auf den condensirten Typus (2) Wasser bezogen und man sagte, dass dieser durch Condensation von mehreren Molekülen Wasser entstanden sei.

In der oben angedeuteten, auch heute noch gebräuchlichen Bedeutung ist der Begriff Condensation von BERTHELOT eingeführt worden. Dieser hat durch seine experimentellen Untersuchungen, namentlich über die Synthesen der Kohlenwasserstoffe auch die Wichtigkeit solcher Reactionen dargethan (3). In Deutschland hat jedenfalls zuerst BAEYER die Tragweite dieser Anschauungen und Thatsachen verstanden und mit Erfolg versucht, dieselben weiter auszudehnen (4).

BAEYER unterscheidet wesentlich zwischen »wahrer Condensation« und zwischen »Polymerie.« Nur bei der ersteren findet nach ihm eine Verdichtung der Moleküle durch Kohlenstoffbindung statt, während der Begriff Polymerisation auf solche Reaction beschränkt bleiben solle, bei denen die Moleküle durch andre mehrwerthige Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff etc. vereinigt werden.

Wenn nun auch hervorgehoben werden muss, dass eine solche Scheidung nicht immer durchführbar ist, da doch die Ansichten über die Art der Bindung der Atome verschieden und auch veränderlich sind, wenn weiter darauf hingewiesen werden muss, dass dadurch der Begriff Polymerie ein wesentlich anderer würde, als er bereits in der Wissenschaft feststeht — man dürfte dann z. B. das Benzol C_6H_6 nicht mehr als ein Polymeres des Acetylens, C_2H_2, ansprechen — so kann doch nicht geleugnet werden, dass sich insofern ein Bedürfniss nach Systematik bei den Condensationsvorgängen geltend macht, als naturgemäss diejenigen Verbindungen ein weit grösseres Interesse beanspruchen, welche eine Anzahl von Derivaten darzustellen erlauben und nicht, oder wenigstens nicht ohne Weiteres, wieder in die ursprünglichen Moleküle zerfallen. Dies sind aber gerade diejenigen, bei welchen man voraussetzt die Condensation sei durch Kohlenstoffbindung bewirkt. Von den verschiedenen Condensationsprodukten des Aldehyds z. B. haben Paraldehyd und Metaldehyd, die wir als durch Sauerstoffbindung condensirt ansehen, eine weit geringere Bedeutung erlangt, als das Aldol, in welchem wir die 4 Kohlenstoffatome der 2 Aldehydmoleküle in direkter Bindung voraussetzen.

---

pag. 163. 14) Ann. Chem. 155, pag. 281. 15) Ann. Chem. 162, pag. 77. 16) Jahresber. 1872, pag. 449. 17) Ann. 97, pag. 305. 18) Ber. chem. Ges. 1881 u. ff. 19) Ber. chem. Ges. 5, pag. 920. 20) Ber. 6, pag. 798; 7, pag. 463; 8, pag. 471; ferner Ann. Chem. 208, pag. 278; 209, pag. 339; 210, pag. 328. 21) Ber. chem. Ges. 8, pag. 677. 22) Ber. chem. Ges. 9, pag. 219, 1524; 10, pag. 1123; 11, pag. 590, 600, 1648, 1650 u. ff. 23) Vergl. GRIESS, Ber. chem. Ges. 15, pag. 1878. 24) CARO u. GRIESS, Zeit. Chem. 1867, pag. 278. 25) Ann. Chem. 171, pag. 233. 26) Ber. chem. Ges. 16, pag. 43. 27) Ber. 12, pag. 2395; 13, pag. 17. 28) Bull. soc. chim. 28, pag. 62. 29) Ann. Chem. 201, pag. 333. 30) Monatsh. 1, pag. 317. 31) Ber. 11, pag. 583. 32) Ber. 12, pag. 350. 33) Ber. chem. Ges. 13, pag. 2259. 34) Ann. Chem. 83, pag. 118. 35) Ann. Chem. 202, pag. 36. 36) GRIESS, Berl. Ber. 17, pag. 603. 37) LADENBURG, ibid. 17, pag. 147.

Wichtig aber scheint es mir, hier darauf hinzuweisen, dass der Begriff der Condensation doch nur auf solche Vorgänge angewendet werden darf, wo zwei oder mehrere gleiche, oder doch wenigstens gleichgeartete, z. B. homologe Moleküle sich mit oder ohne Austritt von Wasser, Ammoniak oder dergl. zu einem neuen Molekül vereinigen, denn wenn man, wie dies geschehen ist, auch da von Condensation spricht, wo 2 heterogene Moleküle unter Austritt von Wasser etc. aufeinander einwirken und die Bildung eines neuen Moleküls veranlassen, so müsste auch die Ester- und selbst die Salzbildung als eine Condensation aufgefasst werden, d. h. der Begriff der Condensation würde dann so sehr erweitert, dass er jede Bedeutung verlöre. Wollte man aber, im Sinne der BAEYER'schen Systematik und diese erweiternd, überall da von Condensation sprechen, wo verschiedene Moleküle unter Kohlenstoffbindung zusammentreten, so würde man sowohl der sprachlichen als auch der historischen Bedeutung des Begriffs untreu und würde dann von Condensationen da reden, wo etwa wahre Synthese gebraucht werden könnte.

Ich glaube daher, dass man die ursprüngliche Bedeutung nur soweit verlassen darf, als es die inzwischen gewonnene Erkenntniss verlangt, und Condensation als eine Reaktion definirt, bei welcher mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle, zuweilen unter Austritt einfacher Moleküle (wie Wasserstoff, Wasser, Ammoniak etc.), sich zu einem neuen Molekül vereinigen.

Dass bei dieser Definition insofern eine Erweiterung des ursprünglichen Begriffs eingetreten ist, als jetzt nicht nur die Verdichtung gleicher, sondern auch chemisch ähnlicher Moleküle als Condensation aufgefasst werden soll, erscheint mir deshalb geboten, weil sonst sehr analoge Reaktionen, wie die Bildung von Zimmtsäurealdehyd aus Bittermandelöl und Aldehyd und die Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd, allein verschieden aufgefasst werden müssten. Freilich muss zugegeben werden, dass durch diese Erweiterung des Begriffs derselbe auch unbestimmter geworden ist, da über chemisch ähnliche Moleküle immerhin verschiedene Meinungen möglich sind.

Indem ich nun an die wichtigsten Condensationen erinnere, erwähne ich zunächst die epochemachenden Arbeiten BERTHELOT's über die Synthese von Kohlenwasserstoffen. Unter den vielen dort ausgeführten hierhergehörigen Reaktionen verdienen besonders zwei hervorgehoben zu werden: 1. die Synthese des Benzols durch Erhitzen von Acetylen (5).

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

2. Die Bildung von Anthracen beim Durchleiten von Toluol durch glühende Röhren (6).

$$2C_7H_8 = C_{14}H_{10} + 3H_2.$$

Diese letztere Reaktion hat sich zu grosser Ausdehnung fähig erwiesen. So hat u. A. BERTHELOT auch die Synthese des Diphenyls ausgeführt, indem er Benzol durch ein glühendes Rohr leitete (7).

Hierher gehört auch die schon etwas früher von LIMPRICHT entdeckte Synthese des Anthracens (8), welches er durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser und Destillation des so gewonnenen Produktes erhielt:

$$2C_7H_7Cl = C_{14}H_{10} + 2HCl + H_2.$$

Ferner muss auch die von KANE aufgefundene Bildung des Mesitylens aus Aceton und Schwefelsäure als Condensation aufgefasst werden (9).

$$3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O.$$

Diese Reaktion hat eine grosse Bedeutung erlangt, nachdem FITTIG durch

Untersuchung der Abkömmlinge des Mesitylens zeigen konnte, dass es ein aromatischer Kohlenwasserstoff sei (10) und nachdem seine Natur als symmetrisches Trimethylbenzol durch BAEYER (11) und KEKULÉ (12) wahrscheinlich geworden, durch LADENBURG erwiesen wurde (13).

Auch die von BAEYER ausgeführte Synthese des Picolin (14) aus Acroleïnammoniak darf hier nicht unerwähnt bleiben:

$$2C_3H_4ONH_3 = C_6H_7N + NH_3 + 2H_2O$$

und schliesslich werde noch auf die interessanten Bildungen von Crotonaldehyd und von Aldol, welche von KEKULÉ (15) und von WURTZ (16) aufgefunden wurden, hingewiesen:

$$2C_2H_4O = C_4H_6O + H_2O,$$
$$2C_2H_4O = C_4H_8O_2.$$

Dabei aber soll nicht versäumt werden, CHIOZZA als den ersten zu nennen, welcher Condensationsprodukte aus Aldehyden darstellte (17).

Innere Condensation. Unter innerer Condensation werden alle diejenigen Vorgänge verstanden, bei welchen aus einem Molekül eines Körpers unter Abgabe einzelner Atome ein neues Molekül entsteht, in welchem meist die Atome in innigerer Bindung oder verdichtet enthalten sind. Innere Condensation bedeutet also eine Verdichtung der Atome innerhalb des Moleküls. Derartige Reactionen kennt man schon lange. Es gehören hierher die Anhydridbildung bei zweibasischen Säuren und zweiatomigen Alkoholen, die Bildung der Aldehyde aus den Alkoholen, der Olefine aus den Alkoholen, der ungesättigten Olsäuren aus den Milchsäuren:

$$\underset{\text{Hydracylsäure}}{C_3H_6O_3} = \underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2} + H_2O,$$

die Bildung von Cyanamid aus Harnstoff und viele andere schon lange bekannte und studirte Reactionen.

Diese inneren Condensationen haben neuerdings eine hervorragende Bedeutung erlangt durch die Entdeckung der Condensationsvorgänge bei den Orthoderivaten des Benzols, welche auch hierher gehören.

Diese Entdeckung wurde angebahnt durch eine Beobachtung HOBRECKER's (19), wonach Nitracetamidotoluol durch Reduction in Aethenyldiamidotoluol übergeht. Ebenso stellte er auch ein Aethenyldiamidoxylol und ein Aethenyltriamidobenzol dar. Sehr viele Versuche ähnlicher Art wurden später von HÜBNER in Gemeinschaft mit einigen Schülern ausgeführt und HÜBNER wies zuerst darauf hin (20), dass die Bildung solcher Anhydroverbindungen nur in der Orthoreihe möglich sei. Man hat

$$C_6H_4{}^{NH\cdot C_2H_3O}_{NO_2} + H_6 = C_6H_4{}^{NH\cdot C_2H}_{N\text{=====}} + 3H_2O.$$

LADENBURG hat dann die Darstellung solcher Anhydrobasen aus den Diaminen selbst kennen gelehrt (21). Er hat ferner namentlich durch das Verhalten der Diamine und der Amidophenole gegen Säuren, gegen Aldehyde und gegen salpetrige Säure, den Nachweis erbracht, dass die Orthoderivate des Benzols durch die Bildung solcher innerer Condensationsprodukte sich wesentlich von ihren Isomeren den Meta- und den Paraderivaten unterscheiden, und er hat auf dieses verschiedene Verhalten der Orthoverbindungen eine experimentelle Methode zur Unterscheidung der Orthodiamine von ihren Isomeren gegründet (22).

Von diesen Reactionen sei hier nur die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Orthodiamine näher ausgeführt. Diese verläuft wesentlich anders als

die Reaction auf das Metadiamin. In dem erstern Fall entsteht eine sogen. Azimidoverbindung (23), während ein Metadiamin in ein Triamidoazoderivat verwandelt wird (24). Man hat

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HNO_2 = C_6H_4\begin{matrix}N=\\NH\diagup\end{matrix}N + 2H_2O,$$

Orthodiamidobenzol — Azimidobenzol

$$2C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\N\end{matrix}\\ \| \\ \diagup N + 2H_2O.\\ C_6H_4(NH_2)_2\end{matrix}$$

Metaphenylendiamin — Triamidoazobenzol.

Es ist charakteristisch, dass im Fall der Orthoverbindung die Reaction sich auf ein Molekül beschränkt, während bei dem Metaphenylendiamin zwei Moleküle gleichzeitig durch die salpetrige Säure angegriffen und zu einem neuen Molekül verschmolzen werden. Auch hier lässt sich das Reactionsprodukt der Orthoverbindung, die Azimidoverbindung, als ein inneres Condensationsprodukt und zwar einer zuerst erstandenen Diazoverbindung ansehen. Diese geht dann unter Wasserverlust in die Azimidoverbindung über. Man hat:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HNO_2 = C_6H_4\begin{matrix}N=NOH\\NH_2\end{matrix} + H_2O,$$

Orthodiamiobenzol

$$C_6H_4\begin{matrix}N=NOH\\NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N=N\\NH\diagup\end{matrix} + H_2O.$$

Azimidobenzol.

Was die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Paradiamine betrifft, so ist diese noch nicht eingehend untersucht, doch weiss man, dass hier keine innere Condensation eintritt. Bei der Behandlung des Phenylendiamins mit salpetriger Säure scheint zuerst Amidodiazobenzol zu entstehen (36), welches aber leicht in einen sauerstoffhaltigen Körper zerlegt wird (37):

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}2HCl + HNO_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH_2HCl\\NNCl\end{matrix} + 2H_2O$$

$$2C_6H_4\begin{matrix}NH_2HCl\\N_2Cl\end{matrix} + 4HNO_2 = C_{12}H_{12}N_2O_3 + 2N_2 + 4NO + H_2O.$$

Aehnlich lassen sich die Einwirkungen von Aldehyden auf Orthodiamine deuten. Diese führen zu beständigen Basen, den Aldehydinen (22), während bei Anwendung von Meta- oder Paradiaminen sehr unbeständige, durch Säuren sofort spaltbare Verbindungen entstehen.

Das Charakteristische dieser Condensationen in der Orthoreihe besteht darin, dass die beiden substituirenden Gruppen in direkte Bindung treten, einen sogen. »Ring« bilden.

Ladenburg (22) hat darauf hingewiesen, dass eine Reihe sehr interessanter Körper auf dieser Eigenschaft der Orthoverbindungen beruht, so das Cumarin, das Piperonal, der Indigo, die Phtaleïne etc. Andererseits muss aber auch hervorgehoben werden, dass auch das Chinon als ein inneres Condensationsprodukt angesehen werden kann und dass dieses der Parareihe angehört. Es ist

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C_6H_4O_2 + H_2$$

Hydrochinon — Chinon.

Zu den inneren Condensationen sind ferner zu rechnen die interessanten Synthesen des Oxindols und des Isatins. Das erstere entsteht nach Baeyer (31) durch Reduction der Orthonitrophenylessigsäure aus der offenbar zunächst gebildeten Orthoamidophenylessigsäure:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CH_2\cdot COOH} = C_6H_4<{}^{NH}_{CH_2\cdot CO}> + H_2O.$$

Aehnlich bildet sich Isatin nach CLAISEN (32) aus Orthonitrobenzoylameisensäure:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CO\cdot COOH} = C_6H_4<{}^{N}_{CO\cdot C(OH)}> + H_2O.$$

Letzteres entsteht auch nach BAEYER (33) durch Behandlung von Orthonitrophenylpropionsäure mit Alkalien. Hier findet neben der inneren Condensation eine innere Oxydation statt, indem die Sauerstoffatome der Nitrogruppe sich mit den Kohlenstoffatomen der Propiolsäure vereinigen:

$$C_6H_4{}^{NO_2}_{C:C\cdot CO_2H} = C_6H_4<{}^{N}_{CO\cdot C(OH)}> + CO_2.$$

Bei den Synthesen des Indigo kommen gleichzeitig innere und äussere Condensationen vor.

Als das Vorbild dieser Synthesen darf die viel früher beobachtete Bildung des Carbostyryl bei der Reduction von o-Nitrozimmtsäure angesehen werden, welche CHIOZZA im Jahre 1852 auffand (34):

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CH:CH\cdot CO_2H} = C_6H_4<{}^{N}_{CH:CH\cdot C(OH)}> + H_2O.$$

Sehr bemerkenswerth sind diejenigen Reaktionen, bei welchen aus Monosubstitutionsprodukten durch innere Condensationen derartige Ringbildungen entstehen, indem aus der substituirenden Seitenkette und dem Benzol gleichzeitig Atome austreten, sodass die vorhandene Seitenkette mit einem zweiten Kohlenstoff des Benzolkerns in direkte Bindung treten kann und dieses zweite Kohlenstoffatom steht dann, wenigstens soweit einstweilen die Experimentaluntersuchungen reichen, dem ersten gegenüber in Orthostellung.

Dahin gehört die bekannte Naphtalinsynthese von ARONHEIM aus Butylenbenzolbromid beim Ueberleiten über glühenden Kalk (25),

$$C_6H_5C_4H_7Br_2 = C_6H_4\cdot C_4H_4 + 2HBr + H_2,$$

ferner die erst ganz kürzlich von TITTRIG (26) beobachtete interessante Synthese des α-Naphtols durch Erhitzen von Isophenylcrotonsäure,

$$C_6H_4\cdot C_4H_5O_2H = C_6H_4\cdot C_4H_3OH + H_2O.$$

Auch die von HOFMANN aufgefundenen Bildungen der Thioamidophenolderivate aus Anilinabkömmlingen beim Erhitzen mit Schwefel müssen hierher gerechnet werden (27).

$$\underset{\text{Benzomilid}}{C_6H_5NH\cdot C_7H_5O} + S = \underset{\text{Benzenylamidothiophenol,}}{C_6H_4{}^{N\cdot C_7H_5}_{S}} + H_2O,$$

ebenso wie die von PEND'HOMME beobachtete (28), von BRUNCK weiter verfolgte und von GRÄBE (29) aufgeklärte Bildung des Mizarinblaus aus β-Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure. Daran schliesst sich dann unmittelbar die wichtige und folgenreiche Synthese des Chinolins aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure, welche wir SKRAUP verdanken (30). Auch diese kann nämlich als eine innere Condensation angesehen werden, wenn man voraussetzt, dass sich zunächst ein Anilid des Glycerins bildet, welches dann unter dem Einfluss der Schwefelsäure und des Nitrobenzols Wasser und Wasserstoff verliert und Chinolin bildet.

$$C_9H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH + H_2O,$$

$$C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH = C_6H_4{}^{N\cdot CH:CH}_{CH} + 2H_2O + H_2.$$

Vielleicht entsteht auch zuerst Acroleïn, welches sich dann mit Anilin verbindet und durch Wasserentziehung und Oxydation Chinolin liefert.

Auch die von KÖNIGS aufgefundene erste Synthese des Chinolins aus Allylanilin beim Ueberleiten über glühendes Bleioxyd ist als innere Condensation aufzufassen:

$$C_6H_5NH \cdot C_3H_5 = C_6H_4NC_3H_3 + 2H_2,$$

und auch hier entsteht unter Ringbildung ein Orthosubstitutionsprodukt.

Es gehören dann noch hierher die merkwürdigen Bildungen von Anthracenderivaten aus Abkömmlingen des Triphenylmethans, welche wir BAEYER verdanken. Hier sei z. B. die Bildung von Phenylanthranol aus Triphenylmethancarbonsäure durch Wasserentziehung erwähnt (35):

$$HC\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot CO_2H \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} C:C_6H_5 \\ | \\ C(OH) \end{cases}C_6H_4 + H_2O.$$

LADENBURG.

Cumarverbindungen.*) Unter Cumarverbindungen sind sämmtliche im aromatischen Kern Hydroxyl enthaltenden Derivate der Hydrozimmtsäure und

*) 1) ZWENGER u. BODENBENDER, Ann. 126, pag. 262. 2) ZWENGER, Ann. Suppl. 5, pag. 101 u. ff. 3) TIEMANN u. HERZFELD, Ber. 10, pag. 283—84. 4) PERKIN, Ch. Soc. 39, pag. 415 u. ff.; Jahresber. 1881, pag. 826—832. 5) FITTIG u. EBERT, Ann. 216, pag. 139 u. ff. 6) ZWENGER, Ann. Suppl. 5, pag. 115—118. 7) Ders., Ann. Suppl. 8, pag. 23. 8) FISCHER, Ber. 14, pag. 448. 9) BOULLAY u. BOUTRON, BERZ. Jahresber. 7, pag. 237. 10) KOSSMANN, Ann. 52, pag. 387. 11) PERKIN, Ann. 147, pag. 230; ibid. 148, pag. 206; Jahresber. 1881, pag. 824. 12) Ders., Ber. 8, pag. 1599. 13) GÖSSMANN, Ann. 98, pag. 66. 14) FITTIG u. EBERT, Ann. 216, pag. 162. 15) PERKIN, Z. Ch. 1871, pag. 94, 179. 16) Ders., ibid., pag. 177. 17) BAESEKE, Ann. 154, pag. 85. 18) PERKIN, Ann. 157, pag. 118. 19) BLEIBTREU, Ann. 59, pag. 191. 20) CHIOZZA u. FRAPOLI, Ann. 95, pag. 252. 21) TIEMANN u. LUDWIG, Ber. 15, pag. 2048. 22) HLASIWETZ, Ann. 142, pag. 358. 23) GLASER u. BUCHANAN, Z. Ch. 1879, pag. 197. 24) E. u. H. SALKOWSKY, Ber. 13, pag. 189. 25) BAUMANN, Ber. 12, pag. 1450; 13, pag. 279. 26) PERKIN, Jahresber. 1877, pag. 792. 27) STÄDELER, Ann. 116, pag. 57 u. ff. 28) LIEBIG, Ann. 57, pag. 127. 29) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. 11, pag. 710. 30) HINTERBERGER, Ann. 71, pag. 74. 31) BAYER, Z. Ch. 1867, pag. 436. 32) HOFMEISTER, Ann. 189, pag. 27. 33) ERLENMEYER, Ann. 219, pag. 164 u. ff. 34) BARTH, Ann. 136, pag. 111. 35) MEYER, Ann. 132, pag. 156. 36) GORUP-BESANEZ, Ann. 125, pag. 281. 37) THUDICHUM u. WANKLYN, Z. Ch. 1869, pag. 669. 38) HLASIWETZ, Ann. 136, pag. 131. 39) TIEMANN u. HERZFELD, Ber. 10, pag. 65. 40) GABRIEL, Ber. 15, pag. 2301. 41) HLASIWETZ u. GRABOWSKI, Ann. 139, pag. 102 u. ff. 42) WILL, Ber. 16, pag. 2116. 43) POSEN, Ber. 14, pag. 2744. 44) WILL, Ber. 16, pag. 2115. 45) TIEMANN u. WILL, Ber. 15, pag. 2079. 46) TIEMANN u. REIMER, Ber. 12, pag. 993. 47) TIEMANN u. LEWY, Ber. 10, pag. 2215. 48) TIEMANN u. MÜLLER, Ber. 14, pag. 1996. 49) HLASIWETZ, Ann. 142, pag. 353. 50) TIEMANN u. NAGAI, Ber. 11, pag. 646. 51) LORENZ, Ber. 13, pag. 757. 52) HLASIWETZ, Ann. 142, pag. 221. 53) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 138, pag. 65. 54) TIEMANN u. WILL, Ber. 14, pag. 951 u. ff. 55) TIEMANN u. WILL, Ber. 15, pag. 2082. 56) WILL, Ber. 16, pag. 2106. 57) FRIEDLÄNDER u. MÄHLY, Ber. 16, pag. 854. 58) ROCHLEDER, Jahresber. 1863, pag. 589. 59) ZWENGER, Ann. 90, pag. 68. 60) ROCHLEDER, Z. Ch. 1867, pag. 532. 61) TIEMANN u. WILL, Ber. 15, pag. 2072. 62) WILL, Ber. 16, pag. 2106. 63) LIEBERMANN u. KRIETSCH, Ber. 13, pag. 1590. 64) LIEBERMANN u. MASTBAUM, Ber. 14, pag. 475. 65) PERKIN, Jahresber. 1881, pag. 826—832. 66) PERKIN, Jahresber. 1881, pag. 824. 67) PERKIN, Jahresber. 1875, pag. 590. 68) PERKIN, Jahresber. 1877, pag. 792—793. 69) PERKIN, Ann. 150, pag. 84. 70) PECHMANN u. DUISBERG, Ber. 16, pag. 2119 u. ff. 71) PERKIN, Ann. 147, pag. 229 u. ff. 72) OGLIALORO, Jahresber. 1879, pag. 731. 73) KAUFFMANN, Ber. 16, pag. 683. 74) TIEMANN u. KRANZ, Ber. 15, pag. 2059, 2070. 75) v. PECHMANN, Ber. 17, pag. 929 u. ff. 76) WILL u. JUNG, Ber. 17, pag. 1081 u. ff. 77) ZWENGER, Ann. 115, pag. 8. 78) ZWENGER, Ann. Suppl. 8, pag. 32.

der Zimmtsäure, sowie die Homologen derselben beschrieben. Die o-Oxyzimmtsäure, die Dioxyzimmtsäuren und Trioxyzimmtsäuren, in welchen sich Hydroxyl und die Carboxyl enthaltende Seitenkette in der Orthostellung befinden, sammt den Homologen derselben sind durch besondere Reactionen ausgezeichnet.

1. Die Säuren gehen unter Wasserabspaltung in die sogen. Cumarine über, z. B.

$$\text{o-}C_6H_4\begin{cases}CH=CH-COOH\\ OH\end{cases} = H_2O + \text{o-}C_6H_4\begin{cases}CH=CH-CO\\ O\text{———————}|\end{cases}$$

o-Oxyzimmtsäure (o-Cumarsäure) — Cumarin

$$\text{o-p-}C_6H_3\begin{cases}CH=CH-COOH\\ OH\\ OH\end{cases} = H_2O + C_6H_3\begin{cases}CH=CH-CO\\ O\text{———————}|\\ OH\end{cases}$$

o-p-Dioxyzimmtsäure (Umbellsäure) — Oxycumarin (Umbelliferon).

2. Beim Erhitzen der Cumarine oder der sauren Aether der Oxycumarine mit dem Jodid eines Alkoholradikals und Natronhydrat entstehen, je nachdem die Reaction längere oder kürzere Zeit andauert, zwei verschiedene, jedoch isomere Aethersäuren, deren Isomerie, bis jetzt nicht genügend erklärt ist.

Dieselben werden als α- und β-Säuren bezeichnet.

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH-CO\\ O\text{———————}|\end{cases} + JCH_3 + NaOH = NaJ + C_6H_4\begin{cases}CH=CH-CO_2H\\ OCH_3\end{cases}$$

Cumarin — α-β-Methylcumarsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}CH=CH-CO\\ O\text{———————}|\\ OCH_3\end{cases} + JCH_3 + NaOH = NaJ + C_6H_3\begin{cases}CH=CH-CO_2H\\ OCH_3\\ OCH_3\end{cases}$$

Methylumbelliferon — α-β-Dimethylumbellsäure.

Die α-Säuren werden durch kürzere, die β-Säuren durch längere Digestion des Gemisches erhalten. Die α-Säuren sowohl, wie ihre Aether etc. gehen durch Erhitzen auf ihre Siedetemperatur, oder mit Salzsäure in die β-Säuren und die entsprechenden Derivate über. Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff, Brom etc. entstehen aus beiden Säuren identische Produkte.

Monoxysäuren.

o-Hydrocumarsäure, Melilotsäure, o-Oxyhydrozimmtsäure, o-Oxyphenylpropionsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2CH_2CO_2H & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$. Dieselbe kommt theils frei, theils an Cumarin gebunden im Steinklee (1) *(Melilotus officinalis)* vor. Sie entsteht durch Behandlung von o-Cumarsäure (3), $C_6H_4\begin{cases}C_2H_2CO_2H\\ OH\end{cases}$, oder von Cumarin (2), $C_6H_4\begin{cases}C_2H_2CO\\ O\text{———}|\end{cases}$, mit Natriumamalgam.

Zur Darstellung (3) wird 1 Thl. Cumarsäure mit 40 Thln. Wasser und 40 Thln. festem Natriumamalgam $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt, die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit angesäuert und die Säure mit Aether ausgezogen.

Grosse, spiessige Krystalle, welchs bei 82—83° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei 18° löst sich 1 Thl. in 20 Thln., bei 40° in 0·918 Thln. Wasser. Die Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt.

Die Salze (2) sind meist krystallinisch. Barytsalz, $(C_9H_9O_3)_2Ba + 3H_2O$, bildet feine Nadeln. Kalisalz, $C_9H_9O_3K$, krystallisirt in Blättchen. Kupfersalz, $(C_9H_9O_3)_2Cu + H_2O$, ist ein grüner, krystallinischer Niederschlag.

Melilotsäureanhydrid (2), $C_9H_8O_2$, durch Destillation der Säure dargestellt, krystallisirt in rhombischen, bei 25° schmelzenden Tafeln. Siedep. 272°.

Melilotsäureäthyläther (2), $C_6H_4{<}^{C_2H_4CO_2C_2H_5}_{OH}$, durch Behandlung der Säure mit Alkohol entstehend, bildet monokline, bei 34° schmelzende Prismen. Durch concentrirtes Ammoniak wird er in das Melilotsäureamid (2), $C_6H_4{<}^{C_2H_4CONH_2}_{OH}$, umgewandelt. Lange Nadeln, welche bei 70° schmelzen.

Methylmelilotsäure (4), $C_6H_4{<}^{C_2H_4CO_2H}_{OCH_3}$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf α- oder β-Methylcumarsäure dargestellt, krystallisirt aus siedendem Ligroïn in kleinen, glänzenden, bei 92° schmelzenden Krystallen.

Aethylmelilotsäure (5), $C_6H_4{<}^{C_2H_4CO_2H}_{OC_2H_5}$, analog der vorigen aus den entsprechenden Aethylverbindungen dargestellt, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in glänzenden, bei 80—80·5° schmelzenden Nadeln.

Barytsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$, bildet Warzen, Kalksalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca+2H_2O$, glänzende Krystallnadeln.

Dibrommelilotsäure (6), $C_9H_8Br_2O_3$, aus Brom und Melilotsäure dargestellt, bildet bei 115° schmelzende Nadeln. Lässt man Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst, auf eine ebensolche Lösung von α- und β-Methyl- resp. Aethylcumarsäure einwirken, so entstehen Dibrommethyl- und Aethylmelilotsäure. Die Methylsäuren sollen nach PERKIN (4) verschieden sein, nach FITTIG und EBERT (5) sind sie jedoch identisch.

Methyldibrommelilotsäure (4, 5), $C_6H_4{<}^{C_2H_2Br_2CO_2H}_{OCH_3}$, bildet Krystalle, welche bei 162° unter starker Zersetzung schmelzen.

Aethyldibrommelilotsäure (4, 5), $C_6H_4{<}^{C_2H_2Br_2CO_2H}_{OC_2H_5}$. Gut ausgebildete, kleine Krystalle, welche bei 155° schmelzen.

Methyltribrommelilotsäure (4), $C_6H_3Br{<}^{C_2H_2Br_2CO_2H}_{OCH_3}$, durch Einwirkung von Bromdämpfen auf α- oder β-Methylcumarsäure erhalten, bildet bei 185—186° schmelzende Krystalle. Durch Einwirkung von Brom geht sie in

Tetrabrommelilotsäure (4), $C_6H_2Br_2{<}^{C_2H_2Br_2CO_2H}_{OH}$, über, welche bei 200—202° schmelzende Krystalle bildet.

Dinitromelilotsäure (6), $C_9H_8(NO_2)_2O_3$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, welche bei 155° schmelzen. Die in Wasser meist schwer löslichen Salze sind gelb oder roth gefärbt.

o-Cumarsäure, o-Oxyzimmtsäure, $C_6H_4{<}^{CH=CH-CO_2H}_{OH}$, findet sich im Steinklee und in den Fahamblättern. Sie entsteht durch Erhitzen von Cumarin (7) mit concentrirter Kalilauge und durch Kochen von o-Diazozimmtsäure (8) mit Wasser.

Zur Darstellung wird Cumarin mit sehr conc. wässeriger Kalilauge so lange vorsichtig eingedampft, bis die Lösung bei schwachem Erkalten fest wird, dann in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser von Salicylsäure befreit, zur Entfernung des Cumarins in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das Filtrat nach Vertreibung des Ammoniaks mit salpetersaurem Silber gefällt und das Silbersalz durch Salzsäure zersetzt.

o-Cumarsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln, welche bei 207—208° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihre Lösung in verdünntem Ammoniak ist im reflectirten Lichte maigrün.

Barytsalz, $(C_9H_7O_3)_2Ba+H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Warzen. Das Bleisalz, $(C_9H_7O_3)_2Pb$, ist ein krystallinischer Niederschlag, das Silbersalz, $C_9H_7O_3Ag$, ein weisses Pulver.

Methylcumarsäure (4), $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO_2H \\ -OCH_3 \end{smallmatrix}$. Die α-Säure entsteht durch Erhitzen von Natriumcumarin (1 Mol.) mit Jodmethyl (1 Mol.) auf 150°, während bei Anwendung von überschüssigem Jodmethyl ihr Methyläther gebildet wird. Monokline, bei 88—89° schmelzende Prismen. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol löslich. Sie geht durch Erhitzen in die β-Säure über. Ihr Aether und Chlorid liefern beim Erhitzen mit Ammoniak das Amid der β-Säure.

Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO_2CH_3 \\ -OCH_3 \end{smallmatrix}$, ist eine bei 275—276° siedende Flüssigkeit.

β-Methylcumarsäure (4), welche auch durch Erhitzen von Salicylaldehydmethyläther, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -COH \\ -OCH_3 \end{smallmatrix}$, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt ist, bildet monokline, bei 178—179° schmelzende Krystalle.

Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO_2CH_3 \\ -OCH_3 \end{smallmatrix}$, siedet bei 293°.

Aethylcumarsäure (4, 5), $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO_2H \\ -OC_2H_5 \end{smallmatrix}$. Die beiden isomeren Säuren werden wie die Methylverbindungen dargestellt.

α-Aethylcumarsäure bildet stark lichtbrechende, bei 103—104° schmelzende Krystalle. Der Aethyläther siedet bei 290—291°.

β-Aethylcumarsäure krystallisirt in kleinen, bei 131·5—132·5° schmelzenden Prismen. Der Aethyläther siedet bei 302—304°.

Acetylcumarsäure (3), $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO_2H \\ -OCOCH_3 \end{smallmatrix}$, aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Schmp. 146°.

Cumarin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO \\ -O\text{———}| \end{smallmatrix}$. Dasselbe wurde bereits 1820 aus Tonkabohnen dargestellt, anfangs für Benzoesäure gehalten und erst später als eigenthümliche Substanz erkannt. Es findet sich fertig gebildet in verschiedenen Pflanzen resp. Pflanzentheilen, z. B. in dem Samen von *Dipterix odorata* (9), in den Blättern von Waldmeister, *Asperula odorata* (10), im Steinklee, *Melilotus officinalis*, und anderen. Synthetisch wird es durch Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd (11) mit Essigsäureanhydrid oder von Salicylaldehyd (12), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. In letzterem Falle entsteht zunächst Acetylcumarsäure (3), welche durch Erhitzen in Cumarin und Essigsäure zerfällt.

$$C_6H_4 \begin{smallmatrix} -COH \\ -ONa \end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix} CH_3CO- \\ CH_3CO- \end{smallmatrix} O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO \\ -O\text{———}| \end{smallmatrix} + H_2O + CH_3CO_2Na,$$

$$C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO_2H \\ -OCOCH_3 \end{smallmatrix} = C_6H_4 \begin{smallmatrix} -C_2H_2CO \\ -O\text{———}| \end{smallmatrix} + CH_3CO_2H.$$

Zur Darstellung (13) aus Tonkabohnen werden dieselben, fein zerschnitten, einigemale mit dem gleichen Vol. Alkohol (80%) in der Wärme ausgezogen, die filtrirte Lösung durch Destillation von einem Theile des Alkohols befreit und mit dem vierfachen Vol. Wasser versetzt. Aus der zum Sieden erhitzten und darauf filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Cumarin beim Erkalten aus.

Es bildet rhombische Krystalle, welche bei 67° schmelzen. Siedep. 290° (11). Schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Der Geruch ist angenehm gewürzhaft, daher seine Anwendung in der Parfümerie. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird das Cumarin in o-Cumarsäure übergeführt, durch Schmelzen mit Aetzkali in Salicylsäure und Essigsäure zerlegt. Natriumamalgam bildet in wässeriger Lösung o-Hydrocumarsäure, in alkoholischer Cumarinsäure. Mit Metalloxyden vereinigt sich das Cumarin zu meist amorphen

Verbindungen. Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Cumarin entsteht

Cumarinchlorid, $C_9H_6O_2Cl_2$, eine syrupartige Substanz, während durch Eintragen von Cumarin in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff

Cumarinbromid, $C_9H_6O_2Br_2$ (14), entsteht, welches in schiefen, bei 105° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch rauchende Schwefelsäure wird das Cumarin entweder in

Cumarinsulfosäure (15), $C_6H_3(SO_3H)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_2H_2CO}{\diagdown O\text{———}|}$, glänzende Octaeder, oder in Cumarindisulfosäure umgewandelt. Letztere bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Barytsalz. Durch Erhitzen von Cumarinchlorid oder Bromid entstehen α-Substitutionsprodukte des Cumarins, welche mit den aus substituirten Salicylaldehyden und Essigsäureanhydrid dargestellten β-Substitutionsprodukten isomer sind.

α-Chlorcumarin (16), $C_9H_5ClO_2$, krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 122—123° schmelzenden Nadeln.

β-Chlorcumarin (17), $C_6H_3Cl\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_2H_2CO}{\diagdown O\text{———}|}$, bildet bei 162° schmelzende Krystalle.

Tetrachlorcumarin (16), $C_9H_2Cl_4O_2$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin und Jod in Tetrachlorkohlenstoff. Bei 144—145° schmelzende Nadeln.

α-Bromcumarin (18), $C_9H_5BrO_2$, bildet bei 110° schmelzende Prismen.

β-Bromcumarin (16), $C_6H_3Br\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_2H_2CO}{\diagdown O\text{———}|}$, krystallisirt in flachen, bei 160° schmelzenden Prismen.

α-Dibromcumarin (16), $C_9H_4Br_2O_2$, bildet kleine, bei 183° schmelzende Nadeln.

β-Dibromcumarin (16), $C_9H_2Br_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_2H_2CO}{\diagdown O\text{———}|}$. Kurze, bei 176° schmelzende Nadeln.

Nitrocumarin (19), $C_9H_5(NO_2)O_2$, durch Einwirkung von kalter, rauchender Salpetersäure auf Cumarin dargestellt, krystallisirt aus siedendem Alkohol in seideglänzenden, bei 170° schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Aether schwer löslich. Die Salze sind gelb. Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure wird es in Amidocumarin (20), $C_9H_5(NH_2)O_2$, übergeführt. Röthlichgelbe, gegen 170° schmelzende Nadeln.

Cumarilsäure (14), $C_9H_6O_3$, $(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O \diagdown}{\diagdown CH \diagup\!\!=}C\cdot CO_2H)$, wird durch Einwirkung von siedendem alkoholischem Kali auf Cumarindibromid dargestellt und krystallisirt aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in farblosen, bei 190—191° schmelzenden Nadeln. Sie siedet fast ohne Zersetzung bei 310—315°. Durch schmelzendes Kali entsteht Salicylsäure und Essigsäure.

Das Barytsalz, $(C_9H_5O_3)_2Ba + 4H_2O$, bildet Blättchen, das Kalksalz, $(C_9H_5H_3)_2Ca + 3H_2O$. Kleine Nadeln.

Durch Destilllation mit Kalk zerfällt die Säure in Kohlensäure und

Cumaron (14), C_8H_6O, $(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O \diagdown}{\diagdown CH \diagup}CH)$, ein bei —18° noch nicht erstarrendes Oel, welches sich mit Brom zu dem bei 86° schmelzendem Dibromid vereinigt.

Hydrocumarilsäure, $C_9H_8O_3$, $(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O \diagdown}{\diagdown CH_2 \diagup}CH\cdot CO_2H)$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cumarilsäure. Sie bildet perlmutterglänzende, bei 116·5° schmelzende

Blättchen und siedet bei 298·5—300·5° unter partieller Zersetzung. Eine Bromcumarilsäure (15) und Methylcumarilsäure, erstere über 250°, letztere bei 124—126° schmelzend, sind ebenfalls dargestellt worden.

Hydrocumarinsäure (78), $C_{18}H_{18}O_6$. Das Natronsalz entsteht durch Eintragen von Natriumamalgam in eine heisse Lösung von Cumarin in Alkohol. Die Säure bildet feine Nadeln. Zweibasisch. Beim Schmelzen entsteht das Anhydrid, $C_{18}H_{16}O_5$, welches bei 222° schmelzende Nadeln bildet.

m-Hydrocumarsäure, m-Oxyhydrozimmtsäure (21),

$C_6H_4<^{C_2H_4CO_2H\ (1)}_{OH\ (3)}$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf m-Cumarsäure dargestellt, bildet lange, bei 111° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in Ligroïn. Kupfer-, Blei- und Silbersalz bilden krystallinische Niederschläge.

Methyl-m-Hydrocumarsäure, $C_6H_4<^{C_2H_4CO_2H}_{OCH_3}$, entsteht mittelst Natriumamalgam aus Methyl-m-Cumarsäure. Bei 51° schmelzendes Krystallpulver.

m-Cumarsäure (21), m-Oxyzimmtsäure, $C_6H_4<^{C_2H_2CO_2O}_{OH}$, wird durch Zersetzung der Acetyl-m-Cumarsäure mit Kalilauge und Umkrystallisiren des erhaltenen Produktes aus heissem Wasser dargestellt. Weisse Prismen, welche bei 191° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich. Zink, Kupfer und Silbersalz sind krystallinisch.

Methyl-m-Cumarsäure, $C_6H_4<^{C_2H_2CO_2H}_{OCH_3}$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Methyl-m-Oxybenzaldehyd erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, bei 115° schmelzenden Nadeln.

Acetyl-m-Cumarsäure, $C_6H_4<^{C_2H_2CO_2H}_{OCOCH_3}$, durch Erhitzen von 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd mit 17 Thln. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, bei 151° schmelzenden Nadeln.

p-Hydrocumarsäure, p-Oxyhydrozimmtsäure,

$C_6H_4<^{CH_2CH_2CO_2H\ (1)}_{OH\ (4)}$, findet sich im normalen Harn. Sie entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam (22) auf p-Cumarsäure und durch Kochen von salzsaurer p-Diazohydrozimmtsäure (23) mit Wasser. Sie bildet sich ausserdem bei der Fäulniss von Fleisch (24) und von Tyrosin (25).

Zur Darstellung aus letzterem werden 6 Grm. fein zerriebenes Tyrosin mit 5 Liter Wasser und etwas faulem Pankreas 2 Tage in einen Brütofen gestellt. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $\frac{1}{10}$ eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die Aetherrückstände werden durch Lösen in Wasser von den unlöslichen Fettsäuren getrennt, die löslichen durch essigsaures Blei gefällt, worauf beim Eindampfen der von Blei befreiten Lösung die Säure krystallisirt. 20 Grm. Tyrosin liefern 12 Grm. Säure.

Dieselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, bei 125° schmelzenden Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid, unter Abscheidung eines Harzes blau gefärbt. Durch schmelzendes Kali wird die Säure in Phenol, p-Oxybenzoesäure und Essigsäure gespalten.

Das Barytsalz, $(C_9H_9O_3)_2Ba$, bildet krystallinische Warzen. Das Zinksalz, $(C_9H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, krystallisirt in Tafeln oder Blättchen und ist in 130 Thln. Wasser löslich. Das Silbersalz ist amorph.

Methyl-p-Hydrocumarsäure (26), $C_4H_4<^{C_4H_4CO_2H}_{OCH_3}$, durch Natriumamalgam aus Methyl-p-Cumarsäure dargestellt, bildet bei 101° schmelzende Krystalle.

Tyrosin, p-Oxyphenyl-α-Amidopropionsäure, $C_6H_4{<}^{CH_2CH{<}^{CO_2H}_{NH_2}}_{OH}$.

Das Tyrosin, welches sich fertig gebildet in der kranken Leber (27) und in den Kürbiskernen (29) findet, wurde zuerst als Zersetzungsprodukt beim Schmelzen des Caseïns mit Aetzkali beobachtet. Es entsteht beim Schmelzen von Albuminaten mit Kali, beim Kochen derselben mit Säuren, bei der Fäulniss derselben, sowie beim Kochen von Horn (30), Federn etc. mit verdünnter Schwefelsäure in allen Fällen neben Leucin. Synthetisch (33, 57) ist es durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures p-Amidophenylamin, $C_6H_4{<}^{CH_2CH{<}^{CO_2H}_{NH_2 \cdot HCl}}_{NH_2 \cdot HCl}$, erhalten worden.

Zur Darstellung des Tyrosins werden 6 Kilo Hornspäne mit 12 Kilo conc. Schwefelsäure und 60 Kilo Wasser 16 Stunden in einem kupfernen Kessel gekocht, mit Kalkmilch neutralisirt, durch Spitzbeutel filtrirt und der Gyps noch zweimal mit Wasser ausgekocht. Die auf die Hälfte eingedampften Filtrate werden mit Schwefelsäure angesäuert und nach dem Filtriren mit Bleiweiss zu einem dünnen Brei angerührt, wobei das Tyrosin als Bleisalz in Lösung geht. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das aus dem eingedampften Filtrat krystallisirende Tyrosin am besten aus ammoniakhaltigem Alkohol (32) umkrystallisirt.

Tyrosin bildet farblose, seideglänzende Nadeln. Zwischen 290 und 292° zersetzt (33) es sich unter lebhafter Gasentwicklung mit Hinterlassung einer bräunlichen Flüssigkeit. 1 Thl. löst (33) sich in 2454 Thln. Wasser von 20°. Durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Tyrosin wird Chloranil (27) gebildet. Schmelzendes Kali erzeugt p-Oxybenzoesäure (34). Zum Nachweis des Tyrosins wird das Kupfersalz dargestellt, oder man versetzt die in wenig Wasser gelöste Substanz solange mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (35), als beim Kochen ein gelblichweisser Niederschlag entsteht. Setzt man hierauf von einer Lösung weniger Tropfen rauchender Salpetersäure in viel Wasser (etwa ein Reagenzglas voll) tropfenweise unter jedesmaligem Aufkochen zu der Mischung, so färbt sich der Niederschlag bei Anwesenheit von Tyrosin dunkelroth. Das Tyrosin vereinigt sich mit Basen und Säuren.

Tyrosin-Barium (27), $(C_9H_{10}NO_3)_2Ba + 2H_2O$, durch Auflösen von Tyrosin in Barytwasser dargestellt, ist ein in Wasser schwer, in kaltem reichlicher als in heissem löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Tyrosin-Kupfer (33), $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$, entsteht durch Kochen von wässerigem Tyrosin mit Kupferoxydhydrat und bildet mikroskopische, dunkelblaue, monokline Prismen. Tyrosin-Silber (33), $C_9H_{10}NO_3Ag$, mikroskopischer, krystallinischer Niederschlag. Salzsaures Tyrosin (33), $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet glänzende, büschelförmig verwachsene Prismen.

Dibromtyrosin (36), $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$, dessen bromwasserstoffsaures Salz durch Einwirkung von Brom auf Tyrosin erhalten wird, bildet feine Nadeln oder grosse Tafeln. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in 26 Thln. siedendem Wasser. Es bildet mit Säuren und Basen Salze.

Nitrotyrosin (27), $C_9H_{10}(NO_2)NO_3$. Das salpetersaure Salz, durch Auflösen von Tyrosin in wässeriger Salpetersäure entstehend, giebt durch Zerlegen mit Ammoniak die freie Verbindung. Blassgelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln. Schwer löslich, selbst in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das Barytsalz ist eine blutrothe, amorphe Masse.

Dinitrotyrosin (27), $C_9H_9(NO_2)_2NO_3$. Zur Darstellung wird das Nitrotyrosin mit einer Mischung von gleichen Thln. Wasser und Salpetersäure verdunstet und die Masse mit heissem Wasser ausgezogen. Goldgelbe, glänzende Blättchen. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Verbindet sich nur mit Basen.

Das Barytsalz, $[C_9H_8(NO_2)_2NO_3]_2Ba + 2H_2O$, bildet rubinrothe Prismen mit grünem Reflexe, das Kalksalz, $[C_9H_8(NO_2)_2NO_3]_2Ca + 3H_2O$, goldgelbe Tafeln. Auch die übrigen Salze sind schöngefärbte Krystalle.

Nach anderen Angaben (37) ist das Nitrotyrosin $C_9H_{10}(NO_2)O_6$.

Tyrosinsulfosäure (27), $C_9H_{10}NO_3SO_3H + 2H_2O$, entsteht durch Erwärmen von 1 Thl. Thyrosin mit 4—5 Thln. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und wird bei der Zersetzung ihres Barytsalzes theils wasserhaltig als Pulver, theils wasserfrei in krystallinischen Krusten abgeschieden. Die Salze sind amorph. Durch Erhitzen von Tyrosin mit Schwefelsäure über freiem Feuer entstehen zweibasische Sulfosäuren.

p-Cumarsäure, p-Oxyzimmtsäure, $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_2CO_2H & (1) \\ OH & (4) \end{cases}$, zuerst durch Kochen von Aloë (38) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, entsteht auch durch Erwärmen der Acetylcumarsäure (39) mit Kalilauge und durch Kochen von p-Diazozimmtsäure (40) mit Wasser. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, bei 206° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser wenig, in heissem, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Schmelzen mit Alkalien entsteht p-Oxybenzoesäure.

Das Ammonsalz, $C_9H_7O_3NH_4$, krystallisirt in Tafeln, das Cadmiumsalz, $(C_9H_7O_3)_2Cd + 3H_2O$, und das Kupfersalz, $(C_9H_7O_3)_2Cu + 6H_2O$, bilden Nadeln.

Methyl-p-Cumarsäure (26), $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_2CO_2H \\ OCH_3 \end{cases}$, durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, bei 171° schmelzenden Nadeln. Das Chlorid, $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_2COCl \\ OCH_3 \end{cases}$, schmilzt bei 56°. Das Amid, $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_2CONH_2 \\ OCH_3 \end{cases}$, bildet bei 186° schmelzende Schuppen.

Acetyl-p-Cumarsäure (39), $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_2CO_2H \\ OCOCH_3 \end{cases}$, entsteht durch Erhitzen von 8 Thln. Natrium-p-Oxybenzaldehyd, mit 5 Thln. Natriumacetat und 20 Thln. Essigsäureanhydrid. Beim Behandeln mit Wasser bleibt die Säure zurück und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Weisse, bei 195° schmelzende Nadeln.

Dioxysäuren.

Hydroumbellsäure (41), p-Oxy-o-Hydrocumarsäure, o-p-Dioxyhydrozimmtsäure, $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_4CO_2H & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (4) \end{cases}$. Die Säure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Umbelliferon, $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_2CO \\ O\text{——}| \\ OH \end{cases}$, und bildet körnige Krystalle oder Krystallkrusten, welche beim Erhitzen von 110° an unter Wasserverlust zersetzt werden. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt die Lösung grün. FEHLING'sche Lösung wird durch dieselbe reducirt. Durch Schmelzen mit Kali entsteht aus der Hydroumbellsäure Resorcin.

Dimethylhydroumbellsäure (42), $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_4CO_2H \\ (OCH_3)_2 \end{cases}$, aus α- und β-Dimethylumbellsäure mit Natriumamalgam dargestellt, bildet bei 105° schmelzende Krystalle.

Umbellsäure (43), p-Oxy-Cumarsäure, o-p-Dioxyzimmtsäure, $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_2CO_2H & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (4) \end{cases}$.

Zur Darstellung werden 3 Thle. Umbelliferon mit 5 Thln. Kali und 100 Thln. Wasser solange (ungefähr 15 Min.) auf 70° erwärmt, bis Salzsäure kein Umbelliferon mehr abscheidet. Aus der sauren Flüssigkeit werden nach einigen Stunden Spuren von Umbelliferon abfiltrirt und zur Hälfte eingedampft.

Die Säure bildet ein schwach gelbes Pulver, sie bräunt sich bei 240° und ist bei 260° zersetzt. Löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes liefert beim Erwärmen einen Spiegel. Blei und Kupfersalz sind in Wasser fast unlöslich.

Dimethylumbellsäure, $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_2CO_2H \\ (OCH_3)_2 \end{cases}$, ist, wie die Methylcumarsäure in zwei isomeren Modificationen bekannt, welche durch Oxydation in Dimethylresorcylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}$, übergehen.

α-Dimethylumbellsäure (44), durch Einwirkung von 1 Mol. Natrium und 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Methylumbelliferon dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 138° schmelzenden Nadeln. Durch längeres Erhitzen über ihren Siedepunkt geht sie in die β-Säure über. Das Kupfersalz ist ein gelblich grüner Niederschlag.

β-Dimethylumbellsäure (45). Ihr Aether, $C_6H_3(OCH_3)_2C_2H_2CO_2CH_3$, eine bei 87° schmelzende Substanz, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Natron, und 2 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Methylumbelliferon und liefert durch Verseifen die Säure, welche glänzende, bei 184° schmelzende Nadeln bildet. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether etc. Das Kupfersalz ist blaugrün.

Umbelliferon, p-Oxycumarin, $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_2CO \ (1) \\ O \text{——} | \ (2) \\ OH \ (4) \end{cases}$ (41), entsteht bei der trockenen Destillation von Umbelliferenharzen und synthetisch durch Erhitzen (75) von gleichen Molekülen Resorcin und Aepfelsäure mit conc. Schwefelsäure (50 § der theoretischen Ausbeute). Seine Acetylverbindung wird durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt.

Zur Darstellung (41, 46) aus Galbanumharz wird das alkoholische Extrakt destillirt, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Destillat mit Wassser ausgekocht, und das abgeschiedene Umbelliferon durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Verbindung bildet feine, weisse Nadeln (46), welche bei 225° schmelzen. Sie ist löslich in 100 Thln. siedenden Wassers, kaum in kaltem, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Ihre Lösung in Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz. In der Kälte ist sie unzersetzt löslich in Kalilauge, bei 70° entsteht Umbellsäure. Sie reducirt in der Wärme Gold- und Silbersalze.

Durch Einwirkung von 1·4 Thln. Kalihydrat, 10 Thln. Jodmethyl auf 4 Thle. Umbelliferon in 100 Thln. Methylalkohol gelöst entsteht

Methylumbelliferon (46), $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_2CO \\ O \text{——} | \\ OCH_3 \end{cases}$, welches aus Methylalkohol in glänzenden, bei 114° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Acetylumbelliferon (46), $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_2CO \\ O \text{——} | \\ OCOCH_3 \end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Umbelliferon und wird synthetisch durch Erhitzen von Resorcylaldehyd (47), $C_6H_3 \begin{cases} COH \\ (OH)_2 \end{cases}$, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt. Grosse, bei 140° schmelzende Prismen. Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien zerfällt es in Essigsäure und Umbelliferon.

Tribromumbelliferon (43), $C_6Br_3\begin{cases}C_2H_2CO\\O\text{——}|\\OH\end{cases}$, aus Bromwasser und Umbelliferon erhalten, bildet weisse, bei 194° schmelzende Krystalle.

Trinitroumbelliferon (43), $C_6(NO_2)_3\begin{cases}C_2H_2CO\\O\text{——}|\\OH\end{cases}$, krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol. Schmp. 216°.

m-Methoxylcumarin (48), $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO & (1)\\O\text{——}| & (2)\\OCH_3 & (5)\end{cases}$, wird durch Erhitzen von m-Methoxylsalicylaldehyd, $C_6H_3\underset{1}{COH}\cdot\underset{2}{OH}\underset{5}{OCH_3}$, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten und bildet tafelförmige bei 103° schmelzende Krystalle. In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Hydrokaffeesäure (49), m-Oxy-p-Hydrocumarsäure, m-p-Dioxyhydrozimmtsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_4CO_2H & (1)\\OH & (3)\\OH & (4)\end{cases}$, wird durch Behandlung von Kaffeesäure mit Natriumamalgam dargestellt und bildet in Wasser leicht lösliche, rhombische Krystalle. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv grün. Die Salze sind sämmtlich amorph.

m-Methylhydrokaffeesäure (50), Hydroferulasäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_4CO_2H & (1)\\OCH_3 & (3)\\OH & (4)\end{cases}$, aus Ferulasäure und Natriumamalgam entstehend, krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen, bei 89—90° schmelzenden Tafeln. Eine sehr concentrirte Lösung wird durch Kupfersulfat gefällt.

p-Methylhydrokaffeesäure (50), Isohydroferulasäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_4CO_2H & (1)\\OH & (3)\\OCH_3 & (4)\end{cases}$, aus Isoferulasäure erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, bei 146° schmelzenden Nadeln.

Dimethylhydrokaffeesäure (50), $C_6H_3\begin{cases}C_2H_4CO_2H\\(OCH_3)_2\end{cases}$, aus Dimethylkaffeesäure und Natriumamalgam dargestellt, scheidet sich aus Wasser mit Krystallwasser ab. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 96—97°.

Methylenhydrokaffeesäure. (51), $C_6H_3\begin{cases}C_2H_4CO_2H\\O\\O\end{cases}\!\!>CH_2$, aus dem entsprechenden Kaffeesäurederivat und Natriumamalgam erhalten, bildet bei 84° schmelzende Nadeln.

Kaffeesäure, m-Oxy-p-Cumarsäure (49, 52), m-p-Dioxyzimmtsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO_2H & (1)\\OH & (3)\\OH & (4)\end{cases}$. Die Säure entsteht durch Einwirkung von Kali auf Kaffeegerbsäure und Diacetylkaffeesäure.

Zur Darstellung werden 50 Grm. Kaffeeextrakt in 100—120 Grm. warmen Wassers gelöst und mit 50 Grm. Aetzkali eine Stunde gekocht. Die Lösung wird darauf mit 200 Grm. Wasser versetzt, mit Schwefelsäure übersättigt, dreimal mit Aether ausgeschüttelt und die Rückstände der ätherischen Lösungen unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet gelbliche, monokline Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol. Bei der trocknen Destillation entsteht Brenzcatechin. Das Barytsalz, $(C_9H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet Warzen, das Kalksalz, $(C_9H_7O_4)_2Ca + 3H_2O$,

drusige Krystalle. Das Bleisalz ist ein citronengelber Niederschlag. Baryt und Kalk bilden auch basische Salze.

Diacetylkaffeesäure(50), $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO_2H\\(OCH_3CO)_2\end{cases}$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid anf Protocatechualdehyd, $C_6H_3\begin{cases}COH\\(OH)_2\end{cases}$, dargestellt, krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in feinen, bei 190—191° schmelzenden Nadeln.

m-Methylkaffeesäure, Ferulasäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO_2H & (1)\\OCH_3 & (3)\\OH & (4)\end{cases}$. Sie findet sich im Harze von *Asa foetida* (53) und kann aus demselben gewonnen werden.

Synthetisch (50) wird sie durch Erhitzen von 15 Thln. Acetanhydrid, 5 Thln. Natriumacetat und 5 Thln. Vanillin, $C_6H_3\begin{cases}COH & (1)\\OCH_3 & (3)\\OH & (4)\end{cases}$, dargestellt. Auf Zusatz von Wasser zu dem Reactionsprodukte wird zunächst Acetferulasäure, $C_6H_3C_2H_2CO_2H$, OCH_3. $OCOCH_3$, abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Kochen mit Natronlauge zerlegt wird.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in spröden, bei 168—169° schmelzenden Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung reducirt Kupfer- und Silbersalze erst nach längerem Kochen. Die oft gelb gefärbten Salze sind theilweise krystallinisch.

p-Methylkaffeesäure, Isoferulasäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO_2H & (1)\\OH & (3)\\OCH_3 & (4)\end{cases}$. Die Säure ist ein Zersetzungsprodukt des Hesperitins (54), aus welchem sie durch Kochen mit Kalilauge neben Phloroglucin entsteht:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_6O_3.$$

Sie wird ausserdem neben Dimethylkaffesäure durch Erhitzen von Kaffeesäure (50) mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung erhalten. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 228° schmelzenden Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in heissem Wasser. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Säure in Kohlensäure und Hesperetol, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_3\\OH\\OCH_3\end{cases}$. Die Salze krystallisiren z. Thl. gut. Das Kalksalz, $(C_{10}H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$, bildet schöne, weisse Nadeln. Methyläther, $(C_{10}H_9O_4)CH_3$, krystallisirt in farblosen, bei 79° schmelzenden Nadeln.

Dimethylkaffeesäure(50, 54), $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO_2H\\(OCH_3)_2\end{cases}$, aus den beiden isomeren Ferulasäuren durch Einwirkung von Jodmethyl und Aetzkali dargestellt, krystallisirt aus siedendem Wasser in atlasglänzenden, bei 180—181° schmelzenden Nadeln Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Der

Methyläther, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO_2CH_3\\(OCH_3)_2\end{cases}$, bildet schiefe, bei 64° schmelzende Prismen.

Methylenkaffeesäure (51), $C_6H_3\begin{cases}C_2H_2CO_2H\\O\\O\end{cases}\!\!>CH_2$, aus Piperonal, $C_6H_3\begin{cases}COH\\O\\O\end{cases}\!\!>CH_2$, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehend, bildet monokline, bei 232° schmelzende Krystalle. Kalk- und Zinksalz sind krystallinisch.

Trioxysäuren.

Aesculetinsäure, Dioxy-o-Cumarsäure, Trioxyzimmtsäure, $C_6H_2\begin{matrix}<C_2H_2CO_2H \\ <(OH)_3\end{matrix}$. Die freie Säure ist nicht bekannt. Es existiren nur die Methyl- und Aethyläther derselben. Letztere sind in zwei isomeren Modificationen dargestellt.

Trimethyläsculetinsäure (55), $C_6H_2\begin{matrix}<C_2H_2CO_2H \\ <(OCH_3)_3\end{matrix}$. Ihr Methyläther, $C_6H_2\begin{matrix}<C_2H_2CO_2CH_3 \\ <(OCH)_3\end{matrix}$. Durch Erhitzen von 1 Mol. Dimethyläsculetin, $C_6H_2\begin{matrix}\diagup C_2H_2CO \\ O\text{——}| \\ \diagdown (OCH_3)_2\end{matrix}$, mit 2 Mol. Natronhydrat und 2 Mol. Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung dargestellt, bildet schwach gelb gefärbte, stark glänzende, bei 109° schmelzende Prismen und liefert durch Erhitzen mit alkoholischem Kali die Säure. Dieselbe bildet Krystallnadeln, welche bei 168° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Triäthyläsculetinsäure (56), $C_6H_2\begin{matrix}<C_2H_2CO_2H \\ <(OC_2H_5)_3\end{matrix}$. Die beiden isomeren α- und β-Säureäther, $C_6H_2\begin{matrix}<C_2H_2CO_2C_2H_5 \\ <(OC_2H_5)_3\end{matrix}$, entstehen durch Eindampfen von 1 Mol. (5 Grm.) Diäthyläsculetin mit 1 Mol. Natronhydrat und Erhitzen des entstandenen Salzes mit 2 Mol. Jodäthyl auf 100°. Die β-Verbindung wird durch längeres Erhitzen (6 Stunden), die α-Verbindung durch kürzeres (4—5 Stunden) und bei Vermeidung jeglichen Ueberschusses von Jodäthyl erhalten. Die Aether geben beim Verseifen die Säuren. Durch Natriumamalgam werden beide Säuren in Triäthoxyhydrozimmtsäure, $C_6H_2\begin{matrix}<C_2H_4CO_2H \\ <(OC_2\cdot H_5)_3\end{matrix}$, bei 77° schmelzende Blättchen, übergeführt. Durch Oxydation gehen sie in Triäthoxybenzaldehyd resp. Benzoesäure über.

α-Triäthyläsculetinsäure bildet bei 102—103° schmelzende Krystalle. Der Aethyläther krystallisirt in dicken, hellgelben Prismen, welche bei 51° schmelzen. Beim Erhitzen über ihren Siedepunkt gehen beide in die β-Verbindungen über.

β-Triäthyläsculetinsäure (56) bildet farblose, silberglänzende, bei 144° schmelzende Krystalle. Der Aethyläther krystallisirt in glänzenden Blättchen. Schmp. 75.

Aesculetin (58), Dioxycumarin, $C_6H_2\begin{matrix}\diagup C_2H_2CO \\ O\text{——}| \\ \diagdown (OH)_2\end{matrix} + H_2O$. Dasselbe findet sich in geringer Menge in der Rosskastanienrinde und entsteht neben Glykose durch Behandlung des Glykosids Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$, mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin:

$$C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_6O_4 - C_6H_{12}O_6.$$

Zur Darstellung (59) wird Aesculin mit concentrirter Salzsäure gekocht, dem entstandenen Krystallbrei kaltes Wasser zugesetzt, die durch kaltes Wasser von Salzsäure befreiten Krystalle in warmem Alkohol gelöst und durch essigsaures Blei gefällt. Die mit Alkohol und siedendem Wasser gewaschene Bleiverbindung wird mit dem doppelten Vol. Wasser versetzt, unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet, und das ausgeschiedene Aesculetin aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Er bildet feine, glänzende Nadeln, welche bei 100° Wasser verlieren und erst

oberhalb 270° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die siedend gesättigte Lösung ist gelb mit schwach blauer Fluorescenz. Eisenchlorid färbt intensiv grün. Es reducirt beim Kochen FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. In Alkalien ist Aesculetin mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen mit conc. Kali entsteht Ameisensäure, Oxalsäure und Aescioxalsäure, $C_7H_6O_4 + H_2O$. Durch Kochen mit Barytwasser geht es in Aesculetinsäure, $C_9H_{12}O_7$, über.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser wird es in Aeskorcin (60), $C_9H_8O_4$, umgewandelt. Durch Kochen von Aesculetin mit saurem schwefligsaurem Natron wird Peräsculetin gebildet, mit dem schwefligsauren Salz eine Verbindung eingehend, welche mit Kali und Ammoniak rothe und blaue Farbstoffe (63, 64) liefert.

Methyläsculetin (61), $C_6H_2\begin{cases} C_2H_2CO \\ O \text{———} | \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$.

Zur Darstellung werden 6 Thle. Aesculetin, 15 Thle. Jodmethyl und 4 Thle. festes Kalihydrat in wenig Methylalkohol gelöst am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, und nach dem Verjagen des Alkohols mit Wasser und Salzsäure versetzt. Aus dieser Lösung scheidet sich die Monomethylverbindung direkt ab, während aus dem Filtrat das Dimethyläsculetin durch Ammoniak gewonnen wird.

Glänzende Nadeln, welche bei 184° schmelzen. Unlöslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und kalten Alkalien.

Dimethyläsculetin (61), $C_6H_2\begin{cases} C_2H_2CO \\ O \text{———} | \\ (OCH_3)_2 \end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in atlasglänzenden, bei 144° schmelzenden Nadeln.

Aethyläsculetin (62), $C_6H_2\begin{cases} C_2H_2CO \\ O \text{———} | \\ OC_2H_5 \\ OH \end{cases}$, bildet farblose, oder schwach gelb gefärbte Krystalle, welche bei 143° schmelzen.

Diäthyläsculetin (62), $C_6H_2\begin{cases} C_2H_2CO \\ O \text{———} | \\ (OC_2H_5)_2 \end{cases}$, krystallisirt in silberglänzenden, bei 109° schmelzenden Blättchen. Beide werden analog den Methylverbindungen dargestellt.

Diacetyläsculetin (63), $C_6H_2\begin{cases} C_2H_2CO \\ O \text{———} | \\ (OCOCH_3)_2 \end{cases}$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Aesculetin dargestellt, krystallisirt in Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 133—134°. Es wird durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 30—40° gespalten.

Dibromäsculetin (62), $C_9H_4Br_2O_4$, durch Behandlung von Dibromäsculin mit conc. Schwefelsäure dargestellt, bildet gelbliche, bei 233° schmelzende Nadeln. Diacetylderivat, schmilzt bei 177°.

Tribromäsculetin (62, 64), $C_9H_3Br_3O_4$, gelbe Nadeln, welche gegen 240° schmelzen. Diacetylderivat schmilzt bei 180—182°.

Daphnetinsäure, $C_6H_2\begin{cases} C_2H_2CO_2H \ (1) \\ OH \ (2) \\ OH \ (3) \\ OH \ (4) \end{cases}$. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Triäthyldaphnetinsäure (76), $C_6H_2\begin{cases} C_2H_2CO_2H \\ (OC_2H_5)_3 \end{cases}$.

Zur Darstellung wird 1 Mol. Diäthyldaphnetin mit 2 Mol. Natron in wässriger Lösung zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Salz mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° erhitzt, und das Produkt durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt.

Schmp. 193°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol,

schwer in Wasser. Durch Natriumamalgam wird die bei 85° schmelzende Trioxäthylphenylpropionsäure gebildet. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat entsteht als Endprodukt Triäthoxybenzoesäure (Schmp. 100·5°), welche von der Pyrogallocarbonsäure derivirt.

Daphnetin (76), $C_6H_2\left\langle\begin{array}{ll} C_2H_2CO & (1) \\ O\text{——}| & (2) \\ OH & (3) \\ OH & (4) \end{array}\right.$, wurde zuerst als Spaltungsprodukt (75, 77), des in der Rinde von *Daphne mezereum* und *Daphne alpina* vorkommenden Glukosids Daphnin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, dargestellt. Künstlich ist es durch Erhitzen von molekularen Mengen Pyrogallol und Aepfelsäure (75) mit conc. Schwefelsäure erhalten worden. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln oder Prismen, welche bei 255—256° schmelzen. Löslich in siedendem Wasser, schwer in Aether, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe. Die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche durch Soda roth wird. Silbernitrat wird reducirt. Durch Erhitzen von Daphnetin mit alkoholischem Kali und Jodäthyl entstehen Mono- und Diäthyldaphnetin.

Aethyldaphnetin (76), $C_6H_2\left\langle\begin{array}{l} C_2H_2CO \\ O\text{——}| \\ OC_2H_5 \\ OH \end{array}\right.$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 155° schmelzenden Blättchen. Löst sich in wässrigen Alkalien.

Diäthyldaphnetin (76), $C_6H_2\left\langle\begin{array}{l} C_2H_2CO \\ O\text{——}| \\ (OC_2H_5)_2 \end{array}\right.$, bildet bei 72° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Brom entsteht Bromdiäthyldaphnetin, welches durch kochende Natronlauge in Diäthyldaphnetilsäure, $C_{13}H_{14}O_5$, übergeführt wird.

Diacetyldaphnetin (75), $C_6H_2\left\langle\begin{array}{l} C_2H_2CO \\ O\text{——}| \\ (OCOCH_3)_2 \end{array}\right.$, bildet farblose, bei 128—129° schmelzende Nadeln.

Dibenzoyldaphnetin (75), $C_6H_2\left\langle\begin{array}{l} C_2H_2CO \\ O\text{——}| \\ (OCOC_6H_5)_2 \end{array}\right.$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 152°.

Homologe der Cumarsäuren und Oxycumarsäuren.

o-Propioncumarsäure, o-Oxyphenylcrotonsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C_3H_4CO_2H \\ OH \end{array}\right.$. Die freie Säure ist nicht dargestellt.

Methyl-o-Propioncumarsäure (65), $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C_3H_4CO_2H \\ OCH_3 \end{array}\right.$. Die α-Säure, aus Natriumpropioncumarin und Jodmethyl dargestellt, bildet monokline, bei 118° schmelzende Krystalle. Ihr Methyläther siedet bei 274—275°. Die β-Säure, aus Salicylaldehydmethyläther und Propionsäureanhydrid gewonnen, bildet bei 107° schmelzende, monokline Krystalle. Der Methyläther siedet bei 286°. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird die α-Säure in Propioncumarin, die β-Säure in das Chlorid, $C_{11}H_{11}O_2Cl$, übergeführt. Durch Reduction mit Natriumamalgam werden beide Säuren in die bei 55—56° schmelzende Oxyphenylbuttersäure, $O_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C_3H_6CO_2H \\ OH \end{array}\right.$, umgewandelt.

Propioncumarin (66, 67), $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C_3H_4CO \\ O\text{——}| \end{array}\right.$, aus Natriumsalicylaldehyd und

Propionsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, bei 90° schmelzenden Prismen. Siedep. 292·5°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Riecht dem Cumarin ähnlich. Die Bromadditionsprodukte krystallisiren gut.

β-Methylcumarin (70), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CH_3)CHCO \\ \diagdown O\text{———}| \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Phenol auf Acetessigäther, bei Gegenwart von Schwefelsäure:

$$C_6H_5OH + CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CH_3)CHCO \\ \diagdown O\text{————}| \end{matrix} + H_2O + C_2H_6O.$$

Es krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 125—126° schmelzenden Nadeln. Verhält sich genau wie Cumarin.

Methyl-p-Propioncumarsäure (68), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_3H_4CO_2H \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$, durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkeligen, bei 154° schmelzenden Tafeln.

o-Butyrcumarsäure, o-Oxyphenylangelicasäure (69), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_4H_6CO_2H \\ \diagdown OH \end{matrix}$, durch Schmelzen von Butyrcumarin mit Kali dargestellt, krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in Prismen, welche unter partieller Zersetzung gegen 174° schmelzen. α-Methyl-o-Butyrcumarsäure bildet monokline, bei 88° schmelzende Krystalle. Ihr Methyläther siedet bei 282°. Das Silbersalz wird beim Stehen krystallinisch. β-Methyl-o-Butyrcumarsäure krystallisirt in langen, bei 105° schmelzenden Nadeln. Ihr Methyläther siedet bei 292°. Das Silbersalz ist amorph.

Butyrcumarin (69, 71), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_4H_6CO \\ \diagdown O\text{——}| \end{matrix}$, aus Buttersäureanhydrid und Natriumsalicylaldehyd dargestellt, bildet monokline, bei 70—71° schmelzende Krystalle. Siedep. 299°.

p-Methylbutyrcumarsäure (68), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_4H_6CO_2H \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$, aus Methylsalicylaldehyd gewonnen, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 123—124°.

Valeriancumarin (71), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_5H_8CO \\ \diagdown O\text{——}| \end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen, welche bei 54° schmelzen. Es siedet unter geringer Zersetzung gegen 301°.

Phenylcumarin (72), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = C\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{matrix} \\ \diagdown O\text{————}| \end{matrix}$, entsteht neben Acetylphenylcumarsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = C\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown COOH \end{matrix} \\ \diagdown OCH_3CO \end{matrix}$, durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 139—140° schmelzenden Prismen.

β-Naphtocumarsäure (73), $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup C_2H_2CO_2H \\ \diagdown OH \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Aetzkali auf Naphtocumarin und bildet ein hellgelbes, bei 170° schmelzendes Krystallpulver.

β-Naphtocumarin (73), $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup C_2H_2CO \\ \diagdown O\text{——}| \end{matrix}$, wird durch Erhitzen von β-Naphtoëaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 180° dargestellt. Glasglänzende, filzige Nadeln, welche bei 118° schmelzen.

β-Methylumbell-p-Methyläthersäure (70), $C_6H_3\begin{matrix}\diagup C(CH_3)CHCO_2H(1) \\ OH\ (2) \\ \diagdown OCH_3\ (4) \end{matrix}$,

durch Erwärmen ihres Aethers mit Kali dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in vierseitigen, bei 140°, unter Kohlensäureentwickelung schmelzenden Tafeln. Sie wird bereits beim Erhitzen ihrer ammoniakalischen Lösung in β-Methylumbelliferon übergeführt. Ihr Aethyläther, $C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)CHCO_2C_2H_5\\OH\\OCH_3\end{cases}$, durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Methylumbelliferon erhalten, schmilzt bei 159°.

β-Methylumbelliferon (70), $C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)CHCO\\O\text{———}|\\OH\end{cases}$. Zur Darstellung giesst man eine Lösung von 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. Acetessigäther unter Vermeidung von Erwärmen in die 4—5fache Menge conc. Schwefelsäure, tropft nach mehrstündigem Stehen die Lösung in Eiswasser, löst das gefällte Produkt in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um. Farblose, bei 185° schmelzende Prismen, unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Durch Kochen mit conc. Kali entsteht Resorcin, durch schmelzendes Kali wird Resacetophenon, $C_6H_3\begin{cases}COCH_3\\(OH)_2\end{cases}$ gebildet. Das Acetylderivat schmilzt bei 150°, das Benzoylderivat bei 159—160°.

β-Phenylumbelliferon (70), $C_6H_3\begin{cases}C(C_6H_5)\cdot CHCO\\O\text{———}|\\OH\end{cases}$, aus Resorcin und Benzoylessigäther dargestellt, bildet bei 244° schmelzende Blättchen.

Dioxy-β-Methylcumarin (70), $C_6H_2\begin{cases}C(CH_3)CHCO\\O\text{———}|\\(OH)_2\end{cases}$, entsteht aus Pyrogallol und Acetessigäther und krystallisirt in farblosen, bei 235° schmelzenden Nadeln.

Methylhydrohomocaffeesäure, Hydrohomoferulasäure (74), $C_6H_3\begin{cases}CH_2CH\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix} & (1)\\OCH_3 & (3)\\OH & (4)\end{cases}$, wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Homoferulasäure dargestellt, und bildet bei 114—115° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether.

Methylhomocaffeesäure, Homoferulasäure (74), $C_6H_3\begin{cases}CH=C\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix} & (1)\\OCH_3 & (3)\\OH & (4)\end{cases}$.

Die Propionylverbindung, $C_6H_3C_2H(CH_3)CO_2H\cdot OCH_3OC_3H_5O$, entsteht durch Erhitzen von Vanillin (1 Thl.) mit propionsaurem Natron (1 Thl.) und Propionsäureanhydrid (3 Thle.), und wird durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge gespalten. Krystallisirt aus heissem Wasser in schwach gelbgefärbten Tafeln, welche bei 167—168° schmelzen. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Isoeugenol.

Dimethylhydrohomocaffeesäure (74), $C_6H_3\begin{cases}C_2H_3\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}\\(OCH_3)_2\end{cases}$, aus dem entsprechenden Kaffeesäurederivat dargestellt, bildet eine bei 58—59° schmelzende Krystallmasse.

Dimethylhomocaffeesäure (74), $C_6H_3\begin{cases}C_2H\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}\\(OCH_3)_2\end{cases}$. Ihr Methyläther, aus

Homoferulasäure, Jodmethyl und Kali dargestellt, liefert beim Verseifen die in weissen Spiessen krystallisirende Säure. Schmp. 140—41°. Der Aether bildet farblose, bei 65—68° schmelzende Blättchen. WEDDIGE.

Cuminverbindungen.*) Cuminalkohol, $C_6H_4{}^{CH_2OH}_{CH(CH_3)_2}\ {}^{(1)}_{(4)}$, entsteht neben cuminsaurem Kali durch Erhitzen von Cuminaldehyd mit alkoholischem Kali (1, 3);

$$2C_6H_4{}^{COH}_{C_3H_7} + KOH = C_6H_4{}^{CH_2OH}_{C_3H_7} + C_6H_4{}^{CO_2K}_{C_3H_7}.$$

Der Alkohol ist eine bei 242° (corr. 246·6°) siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·9775 bei 15°. In Wasser ist er unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Durch anhaltendes Kochen mit Zinkstaub (2) liefert er Cymol, $C_{10}H_{14}$ (Siedep. 174·8°), welches identisch mit Cymol des Camphers und römischen Kümmelöls ist. Salpetersäure oxydirt ihn zu Cuminsäure. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird Cumylchlorid, $C_6H_4{}^{CH_2Cl}_{C_3H_7}$, gebildet, welches durch Reduction mit Zink und Salzsäure in ein Normalpropyl enthaltendes Cymol (4) übergeführt wird.

Carbaminsäurecumylaether (7), $C_6H_4C_3H_7CH_2CO_2NH_2$, entsteht neben Cumylchlorid beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol. Seideglänzende Prismen, welche bei 88—89° schmelzen. Oberhalb 200° unzersetzt flüchtig.

Cumylamin (5), $C_6H_4{}^{CH_2NH_2}_{C_3H_7}$, entsteht durch Erhitzen des Cumylchlorids mit alkoholischem Ammoniak und zwar neben Di- und Tricumylamin. Es ist auch durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Thiocuminamid erhalten worden. Flüssigkeit, welche bei 280° unter partieller Zersetzung siedet.

Dicumylamin (5), $(C_6H_4C_3H_7CH_2)_2NH$, bildet eine über 300° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit.

*) 1) KRAUT, Ann. 92, pag. 66. 2) Ders., Ann. 192, pag. 222. 3) R. MEYER, Ber. 10, pag. 149. 4) PATERNÒ u. SPICA, Ber. 12, pag. 2366. 5) ROSSI, Ann. Suppl. 1, pag. 141. 6) CZUMPELIK, Ber. 2, pag. 185. 7) SPICA, Ber. 9, pag. 82. 8) RAAB, Ber. 8, pag. 1148. Ders., Ber. 10, pag. 52. 10) GERHARDT u. CAHOURS, Ann. 38, pag. 70. 11) ETARD, compt. rend. 90, pag. 534; Ber. 16, pag. 2921. 12) CHIOZZA, Ann. 84, pag. 102. 13) CHURCH, Ann. 128, pag. 300. 14) CLAUS, Ann. 137, pag. 104. 15) PERKIN, Jahresber. 1877, pag. 790. 16) BORODINE, Ber. 6, pag. 1253. 17) BERTAGNINI, Ann. 85, pag. 275. 18) ENGELHARDT u. LATTSCHINOFF, Z. Ch. 1869, pag. 43. 19) SIVEKING, Ann. 106, pag. 258. 20) LIPPMANN u. STRECKER, Ber. 12, pag. 76. 21) WIDMAN, Ber. 15, pag. 166. 22) GERHARDT u. CAHOURS, Ann. 38, pag. 74. 23) MEYER u. MÜLLER, Ber. 15, pag. 496, 698, 1903. 24) NENCKI u. ZIEGLER, Ber. 5, pag. 749. 25) MEYER u. ROSICKI, Ber. 11, pag. 1790. 26) BEILSTEIN u. KUPFER, Ann. 170, pag. 301. 27) CAHOURS, Ann. 70, pag. 45. 28) KRAUT, Jahrb. 1858, pag. 406. 29) RAAB, Ber. 10, pag. 52. 30) BOESLER, Ber. 14, pag. 323. 31) WIDMAN, Ber. 14. pag. 609. 32) GERHARDT, Ann. 87, pag. 77. 33) FIELD, Ann. 65, pag. 49; GERHARDT, ib. 87, pag. 167. 34) FIELD, Ann. 65, pag. 51. 35) LETTS, Ber. 5, pag. 673. 36) CAHOURS, Ann. 108, pag. 320. 37) CZUMPELIK, Ber. 2, pag. 185. 38) v. GERICHTEN, Ber. 11, pag. 1719. 39) CZUMPELIK, Ber. 3, pag. 478. 40) LIPPMANN u. STRECKER, Ber. 12, pag. 76. 41) KRAUT, Jahresber. 1858, pag. 270. 42) PATERNÒ u. FILETI, Jahresber. 1875, pag. 747; LIPPMANN u. LANGE, Ber. 13, pag. 1660. 43) CZUMPELIK, Ber. 2, pag. 182. 44) GRIESS, Ann. 117, pag. 62. 45) JACOBSEN, Ber. 12. pag. 1512. 46) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 11, pag. 1014. 47) KOERNER, Ann. 216, pag. 228. 48) PATERNÒ u. SPICA, Ber. 10, pag. 1746. 49) JACOBSEN, Ber. 12, pag. 432. 50) BARTH, Ber. 11, pag. 1571. 51) PATERNÒ u. MAZZARA, Jahresber. 1878, pag. 806. 52) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 1061. 53) SPICA, Jahresber. 1878, pag. 585. 54) WIDMAN, Ber. 15, pag. 2547. 55) LIPPMANN, Ber. 15, pag. 2144. 56) WESTENBERGER, Ber. 16, pag. 2994.

Tricumylamin (5), $(C_6H_4C_3H_7 \cdot CH_2)_3N$, bildet bei 81—82° schmelzende Krystalle.

Cumylharnstoff (8), $C_6H_4C_3H_7CH_2NHCONH_2$, aus Cumylcyanat und Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen, bei 133° schmelzenden Nadeln. Wird Cumylcyanat mit Anilin oder mit Cumylamin behandelt, so entstehen Dicumylharnstoff (9), $(C_6H_4C_3H_7 \cdot CH_2NH)_2CO$, kleine, bei 122° schmelzende Nadeln und Phenylcumylharnstoff (8), $CO{}^{C_6H_4C_3H_7CH_2NH}_{C_6H_5NH}$, bei 146° schmelzende Nadeln.

Dicumylthioharnstoff (9), $(C_6H_4C_3H_7CH_2NH)_2CS$, aus Cumylsenföl und Cumylamin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Nadeln. Schmp. 128°.

Cumylsenföl (9), $C_6H_4C_3H_7CH_2NCS$. Farbloses Oel, welches zwischen 245° und 270° unter Zersetzung siedet.

Cuminaldehyd, Cuminol, $C_6H_4{}^{COH\ (1)}_{C_3H_7\ (4)}$, wurde zuerst von GERHARDT und CAHOURS (10) im römischen Kümmelöl *(Cuminum cyminum)* aufgefunden. Es ist ausserdem im Oel von *Cicuta virosa* enthalten, und zwar in beiden Oelen neben Cymol. Synthetisch entsteht (11) es neben einem isomeren, festen Aldehyd durch Einwirkung von Chlorchromsäure auf Cymol und Zersetzen des Produkts durch Wasser.

Zur Darstellung wird römisch Kümmelöl destillirt, und das bis 200° übergehende, meist aus Cymol bestehende Oel entfernt. Der höher siedende Theil wird mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, der entstehende Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Aether gewaschen und durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zerlegt.

Cuminol ist ein farbloses Oel, welches nach Kümmel riecht. Siedep. (3) 228° (corr. 236·8°). Spec. Gew. = 0·9832 bei 0°, 0·9727 bei 13·4°. Von übermangansaurem Kali und Salpetersäure wird es zu Cuminsäure oxydirt, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird als Endprodukt Terephtalsäure gebildet. Durch Einwirkung von Kalium (12) wird Cuminolkalium erzeugt, aus welchem durch Behandlung mit Cuminylchlorid Cumyl, ein oberhalb 300° siedendes Oel entstehen soll. Durch Einwirkung von Natrium (13) entstehen Cuminolnatrium und Natriumcuminalkoholat. Natriumamalgam (14) erzeugt in ätherischer Lösung einen in grossen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{16}H_{18}O_2$. Blausäure und Salzsäure wirken auf Cuminol (8) unter Bildung von Phenylpropylglycolsäure, $C_6H_4{}^{C_3H_7}_{CH \cdot OH \cdot CO_2H}$, ein. Durch Erhitzen von Cuminol (15) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Propylzimmtsäure. Wird das Essigsäureanhydrid durch Propion- resp. Buttersäureanhydrid ersetzt, so entstehen Homologe. Aus Cuminol und Ammoniak wird Hydrocuminamid (16), $C_{30}H_{36}N_2$ gebildet, eine dickflüssige, zähe Masse, welche durch Erhitzen in eine isomere, gegen 205° schmelzende Base übergeht. Mit sauren schwefligsauren Alkalien (17) bildet das Cuminol Doppelverbindungen, welche sämmtlich krystallisiren. Beim Erhitzen von Cuminol mit Acetamid oder Benzamid auf 170—180° entstehen Cuminyldiacetimid (8), $C_6H_4C_3H_7CH(NHCOCH_3)_2$, welches seideglänzende, bei 212° schmelzende Nadeln bildet und Cuminyldibenzamid (8), C_6H_4, $C_3H_7CH(NHCOC_6H_5)_2$, ebenfalls seideglänzende Nadeln, deren Schmp. bei 224° liegt. Mit Urethan und Salzsäure entsteht ebenfalls ein krystallinischer Körper. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird Cuminol in Cumylen-

chlorid, $C_6H_4{}^{C_3H_7}_{CHCl_2}$, übergeführt, aus welchem ätherartige Verbindungen, z. B. Cumylenthymoläther (18), Cumylenessigäther (19) etc. dargestellt werden können. Durch Hydroxylamin (56) wird Cuminol in Cuminaldoxim übergeführt. Schmp. 52°.

Nitrocuminaldehyd (20, 21), $C_6H_3\underset{1}{COH}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{C_3H_7}$.

Zur Darstellung wird Cuminol in eine Mischung von 7 Thln. rauchender Salpetersäure und 14 Thln. conc. Schwefelsäure unter Abkühlung eingetragen, so dass die Temperatur 15° nicht übersteigt, in Eiswasser gegossen, das bald erstarrende Oel mit Soda gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Gelbe, bei 54° schmelzende Krystalle. Verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natron. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Nitrocumylendichlorid übergeführt.

Cuminoïn (29, 30, 31), $C_6H_4{}^{CO\ -\ CHOH}_{C_3H_7\ \ C_3H_7}C_6H_4$, entsteht durch Kochen von Cuminol mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium. Es krystallisirt in Nadeln, welche bei 98° (30), resp. 101° (31), schmelzen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es reducirt schon an der Kälte die FEHLING'sche Lösung. Sein Acetylderivat, $C_6H_4{}^{CO\ -\ CHOCOCH_3}_{C_3H_7\ \ \ \ C_3H_7}C_6H_4$, schmilzt bei 75°.

Desoxycuminoïn (30), $C_6H_4{}^{CO\ -\ CH_2}_{C_3H_7\ C_3H_7}C_6H_4$, durch Einwirkung von Zinn- und Salzsäure auf Cuminol dargestellt, bildet feine, bei 58° schmelzende Blättchen.

Cuminil (30, 31), $C_6H_4{}^{CO\ -\ CO}_{C_3H_7C_3H_7}C_6H_4$, durch Oxydation von Cuminoïn mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten, bildet schwefelgelbe, bei 84° schmelzende Prismen. Durch Alkalien wird es in Cuminilsäure (30) übergeführt. Schmp. 119—120°.

Hydrocuminoïn (29, 30), $C_6H_4{}^{CHOH\ -\ CHOH}_{C_3H_7\ \ \ \ C_3H_7}C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure, resp. Natriumamalgam, auf Cuminol. Krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen, bei 135° schmelzenden Nadeln. Durch Phosphorpentachlorid wird ein bei 184—185° schmelzendes Chlorid, $C_{20}H_{24}Cl_2$, durch Chloracetyl ein bei 143—146° schmelzendes Acetylderivat, $C_{20}H_{24}(CO_2CH_3)_2$, erhalten.

Cuminsäure, p-Isopropylbenzoesäure, $C_6H_4{}^{CO_2H_2\ \ (1)}_{CH(CH_3)_2\ (4)}$. Diese Säure wird durch Oxydation (22) des Cuminols oder durch Schmelzen desselben mit Aetzkali (26) dargestellt. Synthetisch entsteht sie durch Einwirkung von Natrium und feuchter Kohlensäure auf Cumol (23), $C_6H_5CH{}^{CH_3}_{CH_3}$. Sie findet sich nach dem Genusse von Cymol (24, 45) im Harn.

Zur Darstellung (25) werden 6 Grm. Cuminol mit 30 Grm. Natronlauge von 1·25 spec. Gew. gemischt, dann eine Lösung von 10 Grm. übermangansaurem Kali in 250 Ccm. Wasser unter Umschütteln zugefügt, nach 5stündigem Stehen die geringe Menge unzersetzten Manganates mit wenig Alkohol zerstört, filtrirt, und die Säure durch Salzsäure gefällt.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen. Schmelzpunkt 116—117° (23). Spec. Gew. = 1·1625 bei 4°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydationsmittel wird sie

in Terephtalsäure übergeführt. Durch Destillation mit Kalk entsteht Cumol. Die Salze (26) sind meist krystallinisch.

Barytsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen.

Kalksalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$, bildet seideglänzende Nadeln. Es verliert über Schwefelsäure 2 Mol. H_2O.

Magnesiumsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Mg + 6H_2O$, perlmutterglänzende Blättchen.

Kupfer- und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge.

Aethyläther (22), $C_{10}H_{11}O_2C_2H_5$, farblose, bei 240° siedende Flüssigkeit.

Phenyläther (28), $C_{10}H_{11}O_2C_6H_5$, bei 57—58° schmelzende Krystalle.

Cuminsäurechlorid (27), $C_6H_4{}^{COCl}_{C_3H_7}$, aus der Säure und Phosphorpentachlorid dargestellt, ist eine bei 256—258° siedende Flüssigkeit.

Cuminsäureanhydrid (32), $(C_{10}H_{11}O)_2O$, aus dem Chlorid und cuminsaurem Natron dargestellt, ist ein dickes Oel, aus welchem sich beim längeren Stehen Krystalle absetzen. Aus cuminsaurem Natron, Acetylchlorid, Benzoylchlorid etc. entstehen gemischte Anhydride, welche sämmtlich flüssig sind.

Cuminamid (33), $C_6H_4{}^{CONH_2}_{C_3H_7}$, aus dem Anhydrid oder Chlorid mit Ammoniak resp. kohlensaurem Ammoniak erhalten, krystallisirt in Tafeln oder Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cumonitril, $C_6H_4{}^{CN}_{C_3H_7}$. Dasselbe entsteht durch Destillation von cuminsaurem Ammoniak (34), durch Erhitzen von Cuminsäure mit Rhodankalium (35), und durch Erhitzen von Bromcyan (36) mit cuminsaurem Natron. Bei 239° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·765 bei 14°. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine alkoholische Lösung wird es in Thiocuminamid (37), $C_6H_4{}^{CSNH_2}_{C_3H_2}$, welches in weissen Nadeln krystallisirt, übergeführt.

Bromcuminsäure (38), $C_6H_3Br{}^{CO_2H}_{C_3H_7}$, wird durch Einwirkung von Brom auf Cuminsäure oder auf cuminsaures Silber dargestellt. Schmp. 151—152°. Sie ist fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Das Barytsalz krystallisirt in schönen Blättchen. Durch Erhitzen von Cuminsäure mit Bromwasserstoffsäure und Brom auf 120° wird eine krystallinische

Bromcuminsäure (39), $C_6H_4{}^{CO_2H}_{C_3H_6Br}$, erhalten, welche durch alkoholisches Kali in Aethoxylcuminsäure, $C_6H_4{}^{CO_2H}_{C_3H_6OC_2H_5}$, übergeführt wird.

m-Nitrocuminsäure (40), $C_6H_3{}^{CO_2H\ (1)}_{NO_2\ (3)}{}_{C_3H_7\ (4)}$, entsteht durch Kochen von Cuminsäure mit Salpetersäure und durch Oxydation von Nitrocuminol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Nadeln oder grosse, glänzende Krystalle, welche bei 158° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Blei- und Silbersalz bilden amorphe Niederschläge. Die Säure wird durch übermangansaures Kali in Nitrooxypropylbenzoesäure (54), $C_6H_3(NO_2){}^{CO_2H}_{C(OH)}{}^{CH_3}_{CH_3}$, übergeführt.

Nitrocumonitril (37), $C_6H_3(NO_2){}^{CN}_{C_3H_7}$, wird durch Auflösen von Cumonitril in Salpeter- und Schwefelsäure gebildet. Bei 71° schmelzende Krystalle.

Dinitrocuminsäure (40, 41), $C_6H_2(NO_2)_2{}^{CO_2H}_{C_3H_7}$, durch Eintragen von Cuminsäure in Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt, bildet röthliche, bei 220° schmelzende Krystalle. Der Aethyläther krystallisirt in Nadeln. Schmp. 77·5. Das Kalksalz bildet gelbrothe Nadeln.

m-Amidocuminsäure (42), $C_6H_3\begin{matrix}CO_2H & (1)\\ NH_2 & (3)\\ C_3H_7 & (4)\end{matrix}$, wird durch Reduction der Nitrocuminsäure mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die Säure scheidet sich aus dem salzsauren Salz in flüssiger und fester Form ab. Die anfangs flüssige Säure schmilzt bei 104°. Die feste bei 129°. Durch Kochen mit viel Wasser wird die bei 104° schmelzende Säure in die zweite übergeführt. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Durch salpetrige Säure wird sie in Oxycuminsäure übergeführt. Das salzsaure Salz, $C_{10}H_{13}NO_2HCl$, bildet feine Nadeln. Amidocuminsaures Zink, $(C_{10}H_{12}NO_2)_2Zn + 3H_2O$, krystallisirt in bräunlichen Nadeln.

Amidocumonitril (43), $C_6H_3(NH_2){}^{CN}_{C_3H_7}$, durch Reduction der alkoholischen Lösung des Nitrocumonitrils mit Zink und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in grossèn, bei 45° schmelzenden Nadeln. Siedep. 305°. Es bildet ein in farblosen Tafeln krystallisirendes Chlorhydrat und ein krystallinisches Platindoppelsalz.

Diamidocuminsäure (55), $C_6H_2(NH_2)_2{}^{CO_2H}_{C_3H_7} + H_2O$, durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die Dinitrosäure erhalten, bildet gelbliche bei 192° schmelzende Blättchen. Salze sind unbeständig.

Diazoamidocuminsäure (44), $C_{10}H_{11}O_2 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}O_2$, entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von Amidocuminsäure. Gelbe, in Wasser fast unlösliche, mikroskopische Krystalle.

Cuminursäure (45), $CH_2{}^{NHCOC_6H_4C_3H_7}_{COOH}$. Dieselbe bildet sich beim Durchgang von Cymol durch den thierischen Organismus und ist ausserdem durch Einwirkung von Cumylchlorid auf Giycocollsilber erhalten worden. Sie krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in grossen, rhombischen Blättern, welche bei 168° schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol. Sie wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120—125° in Glycocoll und Cuminsäure gespalten. Das Barytsalz, $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ba + H_2O$, bildet Blättchen oder Nadeln. Das Kalksalz, $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ca + 3H_2O$, bildet ebenfalls Nadeln. Auch die übrigen Salze sind theilweise krytallinisch.

Oxycuminsäure (49), $C_6H_3\underset{(1)}{CO_2H}\cdot\underset{(2)}{OH}\underset{(4)}{CH}{}^{CH_3}_{CH_3}$. Dieselbe entsteht neben Terephtalsäure durch anhaltendes Schmelzen von isocymolschwefelsaurem Natrium, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{SO_3Na}\underset{4}{C_3H_7}$, mit Aetzkali. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen, aus verdünntem Alkohol in Blättern, welche bei 88° schmelzen. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Das in kaltem Wasser nur wenig lösliche Barytsalz bildet harte Prismen.

m-Oxycuminsäure, Thymooxycuminsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH}{}^{CH_3}_{CH_3}$. Dieselbe entsteht durch Einleiten von Stickoxyd in die neutralen Lösungen von Amidocuminsäurenitrat (42) oder Chlorhydrat und durch Schmelzen von

Thymol (50) mit Aetzkali, in letzterem Falle neben Oxybenzoesäure und Oxyterephtalsäure. Sie krystallisirt in langen, dünnen, zerbrechlichen Nadeln, welche bei 141—143° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Sie siedet gegen 300°, indem ein Theil in das amorphe Anhydrid übergeht.

Natronsalz, 1. neutrales, $C_{10}H_{11}O_3Na$, bildet, bei 110° getrocknet, leicht verwitternde Blätter. 2. basisches, $C_{10}H_{10}O_3Na_2$, zerfliessliche Krystallmasse.

Barytsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, krystallinische Masse.

Cadmiumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Cd + H_2O$, mikroskopische Prismen. In Wasser und Aether löslich.

Aethyläther, $C_{10}H_{11}O_3C_2H_5$, bildet lange bei 73—75° schmelzende Prismen.

Cumophenolcarbonsäure (51), $\underset{1\text{ oder }6}{C_6H_3CO_2H}\cdot\underset{2}{OH}\cdot\underset{5}{CH}{\scriptstyle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}}$, wird durch Einleiten von Kohlensäure in ein Gemisch von p-Isopropylphenol und Natrium, welches auf 145—50° erwärmt ist, dargestellt. Die Säure bildet glänzende Tafeln, welche bei 120·5° schmelzen. Sie ist unzersetzt flüchtig, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die Lösungen blauviolett. Barytsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, bildet Blättchen.

Isooxycuminsäure (52), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, durch anhaltendes Schmelzen von Carvocrol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, mit Aetzkali dargestellt, bildet flache Nadeln oder kurze Blättchen, welche bei 93° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv roth-violett gefärbt. Durch Salzsäure wird sie bei 190° in Kohlensäure und m-Propylphenol zerlegt. Kali-, Baryt- und Kalksalze krystallisiren gut.

o-Propylphenolcarbonsäure (53), und p-Propylphenolcarbonsäure (53), $C_6H_3CO_2H_2OH\cdot CH_2CH_2CH_3$, entstehen durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf o- resp. p-Propylphenol und bilden farblose, bei 93—94° resp. bei 98° schmelzende Nadeln. WEDDIGE.

Cumole und Kohlenwasserstoffe,*) C_9H_{12}.

1. Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$. Es sind drei isomere Modificationen bekannt.

Hemellithol (1), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{CH_3}$, entsteht durch Destillation der α-Isodurylsäure, $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{CO_2H}$, mit Kalk. Zur Reindarstellung wird der so gewonnene Kohlenwasserstoff zunächst in die Sulfosäure, diese in das Amid übergeführt, und letzteres durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerlegt.

---

*) 1) JACOBSEN, Ber. 15, pag. 1857. 2) BEILSTEIN u. KÖGLER, Ann. 137, pag. 317. 3) FITTIG u. JANNASCH, Ann. 151, pag. 283. 4) FITTIG u. LAUBINGER, Ann. 151, pag. 257. 5) FITTIG u. WACKENRODER, Ann. 151, pag. 292. 6) JANNASCH, Ann. 176, pag. 283. 7) ADOR u. RILLIET, Ber. 12, pag. 329. 8) JACOBSEN, Ber. 10, pag. 855. 9) JACOBSEN, Ann. 184, pag. 179. 10) ARMSTRONG, Ber. 11, pag. 1697. 11) BEILSTEIN u. KÖGLER, Ann. 137, pag. 323. FITTIG u. ERNST, Ann. 139, pag. 188. 12) JANNASCH u. SÜSSENGUTH, Z. Ch. 1871, pag. 454. 13) SCHAPER, Z. Ch. 1867, pag. 12. 14) WROBLEVSKY, Ann. 192, pag. 198. 15) CIMICIAN, Ber. 11, pag. 269. 16) JANNASCH u. DIECKMANN, Ber. 7, pag. 1513. 17) FITTIG, SCHÄFER u. KÖNIG, Ann. 149, pag. 324. 18) PATERNÓ u. SPICA, Ber. 10, pag. 294. 19) LOUIS, Ber. 16, pag. 105. 20) GERHARDT u. CAHOURS, Ann. 38, pag. 88. 21) JACOBSEN, Ber. 8, pag. 1260. 22) LIEBMANN, Ber. 13, pag. 45. 23) GUSTAVSON, Ber. 11, pag. 1251. 24) KEKULÉ u. SCHRÖTTER, Ber. 12, pag. 2279. 25) JACOBSEN, Ber. 12, pag. 430. 26) NICHOLSON, Ann. 65, pag. 58.

Es ist eine bei 168—170° siedende Flüssigkeit, welche bei — 15° noch nicht erstarrt. Durch Einwirkung von Brom entsteht das in Alkohol sehr schwer lösliche Tribromhemellithol, welches schöne, bei 245° schmelzende Nadeln bildet.

Pseudocumol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}$. Dasselbe findet (5, 9) sich neben Mesitylen in dem bei 160—168° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls. Synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf Brom-p-Xylol (3, 6), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{4}{CH_3}$, Brom-m-Xylol (4), $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}$, oder auf Dibromtoluol (6), $C_6H_3Br_2CH_3$, (Siedep. 239—241°), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol (7) und Chlormethyl, und durch Behandlung von Phoron (8), $C_9H_{14}O$, mit Wasser entziehenden Mitteln, wie Chlorzink und Phosphorsäureanhydrid.

Zur Gewinnung des Cumols aus Steinkohlentheeröl (9) wird der Mesitylen und Cumol enthaltende Theil zunächst in die Sulfosäuren, $C_9H_{11}SO_3H$, übergeführt, aus den Natriumsalzen derselben werden mit Phosphorpentachlorid die Chloride, $C_9H_{11}SO_2Cl$, und dann mit Ammoniak die Amide, $C_9H_{11}SO_2NH_2$, dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung der Amide scheidet sich zunächst das schwer lösliche, bei 175—176° schmelzende Pseudocumolsulfamid in kurzen prismatischen Nadeln ab, während die Mutterlauge das bei 141—142° schmelzende Mesitylensulfamid enthält. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170—175° wird das Amid in den Kohlenwasserstoff umgewandelt. Auch die Schwerlöslichkeit (7) der Pseudocumolschwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure, und die leichtere Zersetzung der Mesitylenschwefelsäure (10) durch Salzsäure kann zur Trennung benutzt werden.

Das Pseudocumol ist ein farbloses, bei 169·8° siedendes Oel. Spec. Gew. = 0·8643 bei 0°. Durch Oxydation desselben entstehen, Xylylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}$, p-Xylylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CO_2H}$, und Xylidinsäure, $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$. Brom bildet Substitutionsprodukte.

Brompseudocumol (11), $C_6H_2Br(CH_3)_3$, bildet glänzende, bei 73° schmelzende Blättchen. Siedep. 230—240°. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure entsteht bei 214—215° schmelzendes Bromdinitrocumol.

Dibrompseudocumol (12), $C_6HBr_2(CH_3)_3$, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 63—64° schmelzenden Nadeln. Siedep. 277—278°.

Tribrompseudocumol (4), $C_6Br_3(CH_3)_3$, bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, welche bei 225—226° schmelzen.

Nitropseudocumol (4, 13), $C_6H_2NO_2(CH_3)_3$, entsteht beim Auflösen von Cumol in kalter rauchender Salpetersäure und krystallisirt in fast farblosen, bei 71° schmelzenden Nadeln, welche am Lichte gelb werden.

Trinitropseudocumol (4), $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$, durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cumol dargestellt, krystallisirt aus Benzol in kurzen, quadratischen Prismen, welche bei 185° schmelzen.

Amidopseudocumol, Pseudocumidin (13), $C_6H_2NH_2(CH_3)_3$, wird durch Reduction des Nitrocumols mit Zinn und Salzsäure dargestellt und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden, bei 62° schmelzenden Nadeln. Das salzsaure Salz bildet Prismen.

Nitroamidopseudocumol (4), $C_6HNO_2NH_2(CH_3)_3$, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, ammoniakalische Lösung von Trinitrocumol erhalten, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren gut. Letzteres ist sehr wenig löslich in Wasser.

Mesitylen, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{CH_3}$. Siehe den Artikel.

Methyläthylbenzol, $C_6H_4CH_3C_2H_5$, ist in zwei Modificationen bekannt.

1. m-Methyläthylbenzol, $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{3}{C_2H_5}$, wird aus m-Bromtoluol (14), Natrium und Jodäthyl dargestellt und entsteht ausserdem neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation der Abietinsäure (15). Bei 158—159° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·869 bei 20°. Durch Oxydation entsteht Isopthalsäure.

2. p-Methyläthylbenzol, $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{4}{C_2H_5}$, aus p-Bromtoluol (16), Natrium und Jodäthyl erhalten, bildet eine bei 161—162° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation entstehen aus demselben p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Durch Auflösen in kalter, rauchender Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff in flüssiges und festes

Dinitro-p-Methyläthylbenzol, $C_6H_2(NO_2)_2CH_3C_2H_5$, übergeführt, von denen letzteres bei 52° schmilzt. Durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure geben beide dasselbe

Trinitro-p-Methyläthylbenzol, $C_6H(NO_2)_3CH_3C_2H_5$, welches aus heissem Alkohol in farblosen, bei 92° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Propylbenzol, $C_6H_5C_3H_7$ ist in zwei Modificationen bekannt.

1. Normalpropylbenzol (17, 18), $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$, aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium, sowie aus Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, und Zinkäthyl dargestellt, bildet eine bei 156—158° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·881 bei 0°. Durch Oxydation entsteht Benzoesäure.

p-Amidopropylbenzol (19), $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{4}{C_3H_7}$, wird durch Erhitzen von gleichen Mol. Anilin, Propylalkohol und Chlorzink auf 260° dargestellt, und ist ein farbloses, bei 224—226° siedendes Oel. Das Sulfat, $(C_9H_{13}N)_2H_2SO_4$, bildet weisse Blättchen, das Oxalat, $(C_9H_{13}N)_2H_2C_2O_4$, scheidet sich aus Wasser krystallinisch ab. Das Jodpropylbenzol, $C_6H_4J\cdot C_3H_7$, aus dem Amin mittelst salpetriger Säure erhalten, siedet bei 250°, durch Oxydation entsteht p-Jodbenzoesäure.

Acetylamidopropylbenzol, $C_6H_4{\begin{smallmatrix}NHCOCH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}}$, bildet bei 87°, das

Benzoylamidopropylbenzol, $C_6H_4{\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\C_3H_7\end{smallmatrix}}$, bei 150° schmelzende, glasglänzende Blättchen.

2. Isopropylbenzol, $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Dieser als Cumol bezeichnete Kohlenwasserstoff ist zuerst durch Destillation von Cuminsäure (20) mit Kalk oder Baryt dargestellt worden. Er entsteht ausserdem durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Isopropylbromid (21), von Zinkmethyl auf Benzalchlorid (22), $C_6H_5CHCl_2$, und durch Erwärmen von Benzol (23) und Isopropylbromid, $CHBr(CH_3)_2$, oder Propylbromid, $CH_3CH_2CH_2Br$, mit Aluminiumbromid. Die Entstehung aus Propylbromid erklärt sich durch eine unter dem Einflusse von Aluminiumbromid bewirkte Umsetzung des Isopropylbromids (24). Cumol ist ein bei 152·5—153° siedendes Oel. Spec. Gew. = 0·86576 bei 17·5°. Durch Chromsäure wird es zu Benzoesäure oxydirt. Durch Einwirkung von Brom entstehen Substitutionsprodukte; bei Gegenwart von Aluminiumbromid erzeugt Brom (23), Hexabrombenzol, Isopropylbromid und Dibromisopropylbromid, $C_3H_5Br_3$.

p-Bromisopropylbenzol (25), $C_6H_4BrC_3H_7$. Bei 217° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·3014 bei 15°.

Pentabromisopropylbenzol (17), $C_6Br_5C_3H_7$, krystallisirt in farblosen Nadeln. Schmp. 97°.

Trinitroisopropylbenzol (17), $C_6H_2(NO_2)_3C_3H_7$, mittelst Salpeterschwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 109° schmelzen.

Amidoisopropylbenzol, Cumidin (19), $C_6H_4NH_2C_3H_7$, aus Chlorzink, Isopropylalkohol und Anilin dargestellt, ist ein zwischen 216 und 218° siedendes Oel. Das schwefelsaure und oxalsaure Salz sind krystallinisch. Das Benzoylderivat bildet bei 114—115° schmelzende Krystalle. Durch Reduction von Nitroisopropylbenzol (26) ist ein bei 225° siedendes, vielleicht mit jenem identisches Cumidin erhalten.

Anhang. Allylbenzol*) (1), $C_6H_5CH = CH - CH_3$. Dasselbe entsteht durch Reduction von Zimmtalkohol mit Natriumamalgam (2) oder Jodwasserstoffsäure (3), durch Destillation des Propylbenzolbromids (5), $C_6H_5C_3H_6Br$, welches beim Einleiten von dampfförmigem Brom in erhitztes Normalpropylbenzol erhalten ist und endlich durch Kochen von Hydrobromphenylcrotonsäure (4) mit kohlensaurem Natron. Bei 164·5—165·5° siedendes Oel. Durch Addition von Brom entsteht das Dibromid, $C_6H_5C_3H_5Br_2$, welches in langen, bei 66° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und auch durch Einwirkung von Brom auf Normalpropylbenzol erhalten wird. Durch Erhitzen von Jodallyl (1) mit Benzol und Zink soll ein Isomeres entstehen. WEDDIGE.

Cyanverbindungen.**) Als »Cyan« bezeichnet man die einwerthige Atomgruppe CN. Der Name, von κύανος abgeleitet, verdankt seine Entstehung dem Umstand, dass die erste bekannte Cyanverbindung das »Berlinerblau« war.

*) 1) WISPEK u. ZUBER, Ann. 118, pag. 374. 2) RÜGHEIMER, Ann. 172, pag. 129. 3) TIEMANN, Ber. 11, pag. 670. 4) PERKIN, Jahresber. 1877, pag. 381. 5) RADZISZEWSKI, Jahresber. 1874, pag. 393.

**) 1) DESFOSSES, Ann. chim. phys. 38, pag. 158. 2) FOWNES, Journ. pr. Chem. 26, pag. 412. 3) DELBRÜCK, Ann. 64, pag. 296. 4) BUNSEN u. PLAYFAIR, Journ. pr. Chem. 42, pag. 397. 5) RIEKEN, Ann. 79, pag. 77. 6) LANGLOIS, Ann. chim. phys. [3] 52, pag. 326. 7) MARGUERITTE u. SOURDEVAL, Compt. rend. 50, pag. 1100. 8) ROUSSIN, Compt. rend. 47, pag. 875. 9) RIEGEL, Jahrb. pr. Pharm. 20, pag. 143. 10) KUHLMANN, Ann. 38, pag. 62. 11) CLOUET, Ann. chim. phys. 11, pag. 30. 12) LANGLOIS, Ann. 38, pag. 64. 13) WELTZIEN, Ann. 132, pag. 224. 14) LASSAIGNE, Ann. 48, pag. 367. 15) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 77, pag. 128. 16) RAMMELSBERG, Ann. 64, pag. 298. 17) HIMLY, Ann. 42, pag. 157, 337. 18) MORREN, Compt. rend. 48, pag. 342. 19) BUNSEN u. PLAYFAIR, Journ. pr. Chem. 42, pag. 145. 20) DUMAS, Ann. 10, pag. 295. 21) BERTAGNINI, Ann. 104, pag. 176. 22) BOILLOT, Compt. rend. 76, pag. 1132. 23) DAVY u. FARADAY, Phil. Trans. 1823, pag. 196. 24) BUNSEN, POGG. Ann. 46, pag. 101. 25) HOFMANN, Ber. 1870, pag. 663. 26) KEMP, Ann. 5, pag. 4. 27) GORE, Chem. news 24, pag. 303. 28) MELSENS, Compt. rend. 77, pag. 781. 29) AMAGAT, ebend. 68, pag. 1170. 30) HUNTER, Journ. chem. soc. [2] 9, pag. 76; 10, pag. 649. 31) FARADAY, Ann. 56, pag. 158. 32) LOIR u. DRION, Jahresber. 1860, pag. 41. 33) CROULLEBOIS, Ann. chim. phys. [4] 20, pag. 185. 34) MASCART, Compt. rend. 78, pag. 617, 679. 35) O. E. MEYER, POGG. Ann. 143, pag. 14. 36) LIELEGG, Wien. akadem. Ber. 57 [II.], pag. 593. 37) WÜLLNER, POGG. Ann. 144, pag. 517. 38) CIAMICIAN, Wien. akad. Ber. 79 [II.], pag. 8. 39) THOMSEN, POGG. Ann. 92, pag. 55; Ber. 1880, pag. 152. 40) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 32, pag. 385. 41) THOMSEN, Ber. 1880, pag. 1392. 42) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 66, pag. 735, 795. 43) BUFF u. HOFMANN, Ann. 113, pag. 129. 44) ANDREWS u. TAIT, Proc. R. soc. 10, pag. 427. 45) GIANELLI, Jahresber. 1856, pag. 435. 46) PELOUZE u. RICHARDSON, Ann. 26, pag. 63. 47) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 9, pag. 113; 22, pag. 132. 48) WÖHLER, POGG. Ann. 15, pag. 627. 49) MARCHAND, Journ. pr. Chem. 18, pag. 104. 50) LIEBIG, Ann. 113, pag. 246. 51) BERTHELOT u. PÉAN DE ST. GILLES, Ann. chim. phys. [4] 1, pag. 382. 52) SCHIFF, Jahresber. 1867, pag. 499. 53) SCHMIDT u. GLUTZ, Ber. 1868, pag. 66. 54) VOLHARD, Ann. 158,

Die einwerthige Gruppe CN kann sich in zweierlei Art anderen Atomen oder Atomgruppen anlagern. Je nachdem nämlich der Stickstoff darin als drei-

pag. 118. 55) PINNER u. KLEIN, Ber. 1878, pag. 1481. 56) EMMERLING, Ber. 1873, pag. 1352. 57) BERTHELOT, Jahresber. 1867, pag. 347. 58) SERULLAS, Ann. chim. phys. [2] 35, pag. 291, 337. 59) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 33, pag. 2. 60) FAIRLEY, Ann. Suppl. III, pag. 371. 61) JACOBSEN u. EMMERLING, Ber. 1871, pag. 949. 62) GAUTIER, Ann. chim. phys. [4] 17, pag. 158. 63) MILLON, Compt. rend. 53, pag. 842. 64) GAY-LUSSAC, Ann. de chim. 95, pag. 136. 65) WÖHLER, POGG. Ann. 3, pag. 177. 66) LIEBIG u. WÖHLER, ebend. 24, pag. 167. 67) VÖLCKEL, Ann. 38, pag. 314. 68) LAURENT, Compt. rend. des trav. chim. 1850, pag. 373. 69) WALLACH, Ber. 1880, pag. 528. 70) JOHNSTON, Ann. 22, pag. 280. 71) THAULOW, Journ. pr. Chem. 31, pag. 220. 72) DELBRÜCK, ebend. 41, pag. 161. 73) MAUMENÉ, Bull. soc. chim. 35, pag. 597. 74) SCHEELE, Opuscula II, pag. 148. 75) BERTHOLLET, Mém. de l'acad. des sciences 1787, pag. 148; Ann. de chim. 1, pag. 35. 76) PROUST, Ann. de chim. 60, pag. 185, 225. 77) ITTNER, Beitr. z. Gesch. der Blausäure, pag. 1809. 78) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 95, pag. 136. 79) BERTHELOT, Compt. rend. 67, pag. 1141. 80) DEWAR, Proc. R. Soc. 29, pag. 188; 30, pag. 85. 81) PERKIN, Chem. news 21, pag. 66. 82) DÖBEREINER, BUCHNER's Repert. 15, pag. 425. 83) LORIN, Ann. 132, pag. 255. 84) HANDL, Wien. akad. Ber. 32, pag. 252; 42, pag. 747. 85) BRIX u. v. HAUER, ebend. 44, pag. 789. 86) HOFMANN, Journ. pr. Chem. 91, pag. 61. 87) TOLLENS, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 516. 88) VOGEL u. REISCHAUER, DINGLER's polyt. Journ. 148, pag. 231. 89) VOHL u. EULENBERG, Arch. Pharm. 147, pag. 130 (1871). 90) GILL u. MEUSEL, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 65. 91) POST u. HÜBNER, Ber. 1872, pag. 408. 92) HEINTZ, Ann. 100, pag. 369. 93) HOFMANN, Ann. 144, pag. 116. 94) GUARESCHI, Ber. 1879, pag. 1699. 95) WÖHLER, Ann. 73, pag. 218. 96) CLARK, Ann. 1, pag. 44. 97) LIEBIG, Ann. 41, pag. 288. 98) BUSSY u. BUIGNET, Ann. chim. phys. [4] 3, pag. 231. 99) GAUTIER, Ann. chim. phys. [4] 17, pag. 103. 100) RINK, GEHLEN's n. Journ. 2, pag. 460. 101) BERTHELOT, Compt. rend. 91, pag. 82. 102) THOMSEN, POGG. Ann. 138, pag. 201. 103) DEVILLE u. TROOST, Jahresber. 1863, pag. 307. 104) GIRARD, Compt. rend. 83, pag. 344. 105) SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. 1863, pag. 305. 106) PÉAN DE ST. GILLES, Ann. chim. phys. [3] 55, pag. 374. 107) ATTFIELD, Journ. chem. soc. [2] 1, pag. 94. 108) BISCHOFF, Ber. 1872, pag. 80. 109) MENDIUS, Ann. 121, pag. 129. 110) LINNEMANN, Ann. 145, pag. 38. 111) DEBUS, Ann. 128, pag. 200. 112) VOLHARD, Ann. 176, pag. 135. 113) PINNER u. KLEIN, Ber. 1878, pag. 1475; PINNER, Ber. 1883, pag. 352. 114) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 31, pag. 42. 115) PELOUZE, Ann. chim. phys. 48, pag. 395. 116) LIEBIG, Ann. 61, pag. 126. 117) TAYLOR, Ann. 65, pag. 263. 118) ALMÉN, Zeitschr. analyt. Chem. 1872, pag. 360. 119) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. 27, pag. 200. 120) BRAUN, Zeitschr. analyt. Chem. 1864, pag. 464. 121) VOGEL, Chem. Centralbl. 1866, pag. 400. 122) SCHÖNBEIN, Zeitschr. analyt. Chem. 1869, pag. 67. 123) VOGEL, Chem. Centralblatt 1869, pag. 608. 124) PREYER, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 1869, pag. 146. 125) ECKMANN, Zeitschr. analyt. Chem. 1870, pag. 429. 126) LINK u. MÖCKEL, ebend. 1878, pag. 455. 127) LÖWE, Journ. pr. Chem. 60, pag. 478. 128) BRAME, Compt. rend. 92, pag. 426. 129) REICHARDT, Arch. Pharm. [3] 19, pag. 204. 130) FRÖHDE, Chem. Centralbl. 1863, pag. 698. 131) LIEBIG, Ann. 77, pag. 102. 132) LANGE, Ber. 1873, pag. 99. 133) WIPPERMANN, Ber. 1874, pag. 767. 134) LESCOEUR u. RIGAULT, Compt. rend. 89, pag. 310. 135) GAUTIER, Compt. rend. 65, pag. 410; Ann. 145, pag. 118. 136) GAL, Compt. rend. 61, pag. 643; Ann. 138, pag. 38. 137) GAUTIER, Ann. chim. phys. [4] 17, pag. 141. 138) Ders., Compt. rend. 61, pag. 380. 139) WÖHLER, Ann. 73, pag. 226. 140) KLEIN, Ann. 74, pag. 85. 141) MARTIUS, Ann. 109, pag. 81. 142) CLAISEN u. MATTHEWS, Ber. 1883, pag. 308. 143) THOMSEN, POGG. Ann. 139, pag. 193. 144) Ders., ebend. 140, pag. 505. 145) BERTHELOT, Compt. rend. 73, pag. 448. 146) Ders., ebend. 87, pag. 671. 147) REYNOSO, Ann. 83, pag. 103. 148) ROSE, Zeitschr. analyt. Chem. 1862, pag. 193. 149) Ders., ebend., pag. 297. 150) FRÖHDE, ebend. 1864, pag. 181. 151) VAN DER BURG, Ber. 1881, pag. 1012. 152) BINEAU, Ann. chim. phys. 70, pag. 263; Ann. 32, pag. 227. 153) DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 56, pag. 891. 154) BROMEIS, POGG. Ann. 55, pag. 92. 155) CLARK, Ann. 24, pag. 177. 156) REDTENBACHER, Ann. 47, pag. 150. 157) BUNSEN, Reports British Assoc. 1845, pag. 185. 158) SMITH, Chem.

oder als fünfwerthig fungirt, ist entweder der Kohlenstoff oder der Stickstoff des Cyans das verkettende Element. Man unterscheidet die im ersten Falle ent-

Centralbl. 1865, pag. 767. 159) WIGGERS, Ann. 29, pag. 65. 160) GEIGER, Ann. 1, pag. 46. 161) LIEBIG, Ann. 41, pag. 285. 162) HAIDLEN u. FRESENIUS, Ann. 43, pag. 130. 163) CLEMM, Ann. 61, pag. 250. 164) NAUDIN u. DE MONTHOLON, Compt. rend. 83, pag. 345. 165) BAUDRIMONT, ebend. 89, pag. 1115. 166) WÖHLER, POGG. Ann. 3, pag. 181. 167) GLADSTONE, Phil. Mag. [4] 36, pag. 311. 168) LONG, WIEDEM. Ann. 9, pag. 613. 169) ETARD, Compt. rend. 88, pag. 649. 170) C. SCHULZ, Journ. pr. Chem. 68, pag. 257. 171) DRECHSEL u. KRÜGER, ebend. [2] 21, pag. 77. 172) JOANNIS, Compt. rend. 92, pag. 1338, 1417. 173) WÖHLER, BERZEL. Jahresber. 20, pag. 152. 174) OPPERMANN, Jahresber. 1860, pag. 226. 175) WÖHLER, Ann. 83, pag. 376. 176) KLAYE u. DEUS, Zeitschr. analyt. Chem. 1871, pag. 197. 177) CORRIOL u. BERTHEMOT, Journ. de Pharm. 16, pag. 444. 178) GMELIN, Handb., IV. Aufl., 4, pag. 339. 179) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 42, pag. 112. 180) WESELSKY, Ber. 1869, pag. 588. 181) SCHINDLER, Magaz. Pharm. 36, pag. 70. 182) FRESENIUS u. HAIDLEN, Ann. 43, pag. 132. 183) SCHÜLER, Ann. 87, pag. 46. 184) DESFOSSES, Journ. chim. méd. 6, pag. 261. 185) DE LA PROVOSTAYE, Ann. chim. phys. [3] 6, pag. 159. 186) KOPP, Einl. in d. Krystallog., pag. 163. 187) LIELEGG, DINGL. polytechn. Journ. 206, pag. 148. 188) BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 388. 189) PLUGGE, Zeitschr. analyt. Chem. 1879, pag. 408. 190) BOUIS, Ann. 56, pag. 267; 64, pag. 305. 191) WEITH, Ber. 1874, pag. 1745. 192) BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 24. 193) SERULLAS, Ann. chim. phys. 35, pag. 293. 194) STENHOUSE, Ann. 33, pag. 92. 195) JOHNSTON, Phil. Trans. 1839, pag. 113. 196) SCHLIEPER, Ann. 59, pag. 10. 197) CLARKE, Ber. 1878, pag. 1504. 198) GEUTHER, Ann. 106, pag. 241. 199) BRETT, Phil. Mag. [3] 12, pag. 235. 200) POGGIALE, Compt. rend. 23, pag. 762; Ann. 64, pag. 302. 201) DEXTER, Chem. Centralblatt 1862, pag. 597. 202) LIEBIG, SCHWEIGG. Journ. 49, pag. 253. 203) WEEREN, POGG. Ann. 93, pag. 461. 204) AHLÉN, Bull. soc. chim. [2] 27, pag. 365. 205) CAILLOT, Ann. chim. phys. [3] 12, pag. 235; 19, pag. 220. 206) BERTHEMOT, POGG. Ann. 22, pag. 620. 207) CUSTER, Ann. 68, pag. 323. 208) KLETZINSKY, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 127. 209) NYLANDER, Journ. pr. Chem. 79, pag. 379. 210) WÖHLER, POGG. Ann. 1, pag. 231. 211) HAHN, Arch. Pharm. [2] 97, pag. 41. 212) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 274; Ann. 68, pag. 231. 213) CAILLOT u. PODEVIN, Journ. de Pharm. 11, pag. 246. 214) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 42, pag. 131; 85, pag. 145. 215) DARBY, Ann. 65, pag. 204. 216) KANE, Ann. 35, pag. 356. 217) BÖCKMANN, Ann. 22, pag. 153. 218) PHILIPP, POGG. Ann. 131, pag. 86. 219) WINCKLER, BUCHNER's Repert. 31, pag. 459. 220) R. MEYER, Jahresber. 1868, pag. 244. 221) ERLENMEYER, Journ. pr. Chem. 48, pag. 356. 222) KUGLER, Ann. 66, pag. 63. 223) FRONMÜLLER, Ber. 1873, pag. 1178. 224) Ders., Ber. 1878, pag. 91. 225) WÖHLER, Ann. 73, pag. 34; 74, pag. 212. 226) Ders. u. DEVILLE, Ann. 103, pag. 230. 227) A. JOLY, Compt. rend. 82, pag. 1195. 228) APJOHN, Phil. Mag. 9, pag. 401. 229) DESCAMPS, Compt. rend. 67, pag. 330. 230) BÖCKMANN, GMEL. Handb., IV. Aufl., 4, pag. 335. 231) KAISER, Ann. Suppl. III, pag. 163. 232) STRIDSBERG, Jahresber. 1864, pag. 304. 233) CHRISTENSEN, Journ. pr. Chem. [2] 23, pag. 52. 234) DESCAMPS, Ann. chim. phys. [5] 24, pag. 178. 235) MOISSAN, Compt. rend. 93, pag. 1079. 236) BALARD, ebend. 19, pag. 909. 237) EATON u. FITTIG, Ann. 145, pag. 157. 238) BEILSTEIN u. JAWEIN, Ber. 1879, pag. 1528. 239) HANDL, Wien. akad. Ber. 32, pag. 246. 240) WÖHLER, GEHLEN's Journ. 6, pag. 234. 241) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 42, pag. 114. 242) Ders., ebend. 90, pag. 35. 243) CLARKE, Jahresber. 1877, pag. 43. 244) LIEBIG, Ann. 65, pag. 244. 245) Ders., Ann. 87, pag. 128. 246) GAUHE, Zeitschr. analyt. Chem. 1866, pag. 73. 247) ZWENGER, Ann. 62, pag. 157. 248) DESCAMPS, Bull. soc. chim. [2] 31, pag. 49. 249) GMELIN, Handb., IV. Aufl., 4, pag. 397. 250) CLÈVE u. HOEGLUND, Bull. soc. chim. [2] 18, pag. 197. 251) SCHULER, Wien. akad. Ber. 1879 [II.], pag. 302. 252) GIBBS u. GENTH, Ann. 104, pag. 150, 295. 253) BEILSTEIN u. GEUTHER, Ann. 108, pag. 92. 254) BRAUN, Ann. 125, pag. 153, 197. 255) Ders., Zeitschr. analyt. Chem. 3, pag. 465. 256) FRESENIUS, Ann. 106, pag. 210. 257) STÄDELER, Ann. 151, pag. 1. 258) ERLENMEYER, Lehrb. d. org. Chem. 1867, pag. 148 u. ff. 259) BLOMSTRAND, Chemie der Jetztzeit, 1869, pag. 313. 260) PORRET, Philos. Trans. 1814, pag. 527; SCHWEIGG. Journ. 26, pag. 224. 261) POSSELT, Ann. 42, pag. 163. 262) LIEBIG, Ann. 87,

stehenden Verbindungen $\overset{I}{R}\cdot C \equiv N$ als »eigentliche Cyanverbindungen« von den »Isocyanverbindungen« $\overset{I}{R}\cdot N \equiv C$. Wo beispielsweise R ein Alkoholradikal

---

pag. 127. 263) DOLLFUS, Ann. 65, pag. 224. 264) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 30, pag. 44. 265) REIMANN u. CARIUS, Ann. 113, pag. 39. 266) E. FISCHER, Ann. 190, pag. 184. 267) WURSTER u. ROSER, Ber. 1879, pag. 1822. 268) EISENBERG, Ann. 205, pag. 265. 269) BERTHELOT, Compt. rend. 78, pag. 1085. 270) GEIGER, Ann. 1, pag. 60. 271) LIEBIG, Ann. 38, pag. 20. 272) REIMANN, Journ. pr. Chem. 60, pag. 262. 273) R. HOFMANN, Ann. 113, pag. 81. 274) HABICH, DINGL. polytechn. Journ. 140, pag. 371. 275) BRUNNQUELL, ebend. 140, pag. 374, 452; 141, pag. 47. 276) KARMRODT, ebend. 146, pag. 294. 277) NÖLLNER, Ann. 108, pag. 8. 278) BINKS, DING. polytechn. Journ. 103, pag. 424. 279) LUCAS, Jahresber. 1860, pag. 695. 280) GÉLIS, WAGN. Jahresber. 1862, pag. 283; 1863, pag. 321. 281) FLECK, ebend. 1863, pag. 323. 282) HAVREZ, DINGL. polytechn. Journ. 195, pag. 535. 283) GAUTIER-BOUCHARD, WAGN. Jahresber. 1864, pag. 255. 284) ALANDER, DINGL. polytechn. Journ. 226, pag. 318. 285) TSCHERNIAK u. GÜNZBURG, Jahresber. 1878, pag. 1123. 286) WAGNER's Jahresber. 1875, pag. 503. 287) BUNSEN, POGG. Ann. 36, pag. 404. 288) WYRUBOW, Ann. chim. phys. [4] 16, pag. 280. 289) SCHIFF, Ann. 113, pag. 199. 290) REICHART, Viertelj. Pharm. 19, pag. 539. 291) BRODIE, POGG. Ann. 120, pag. 302. 292) WELTZIEN, Ann. 138, pag. 129. 293) REINDEL, Journ. pr. Chem. 76, pag. 342. 294) BÖTTGER, ebend. 76, pag. 238. 295) BRAUN, ebend. 90, pag. 356. 296) MOHR, Ann. 105, pag. 57. 297) BLOMSTRAND, Journ. pr. Chem. [2] 3, pag. 207. 298) PREUSS, Ann. 29, pag. 323. 299) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 4, pag. 515. 300) ASCHOFF, Arch. Pharm. [2] 106, pag. 257. 301) FOWNES, Ann. 48, pag. 38. 302) GRIMM u. RAMDOHR, Ann. 48, pag. 127. 303) ERLENMEYER, Ber. 1876, pag. 1840. 304) WILLIAMSON, Ann. 57, pag. 225. 305) SKRAUP, Ann. 186, pag. 371. 306) WEITH, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 381. 307) DE HAËN, Ann. 90, pag. 160. 308) GINTL, Zeitschr. analyt. Chem. 1867, pag. 446. 309) AUGENDRE, Compt. rend. 30, pag. 179. 310) POHL, Journ. pr. Chem. 82, pag. 160. 311) MARTIUS, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 319. 312) KANE, Ann. 35, pag. 357. 313) LÖWE, Jahresber. 1857, pag. 273. 314) BERZELIUS, Lehrb., IV. Aufl., 4, pag. 400 u. ff. 315) KOPP, Einl. in d. Krystallogr., pag. 163. 316) HIMLY u. BUNSEN, POGG. Ann. 38, pag. 208. 317) REINDEL, Journ. pr. Chem. 65, pag. 450. 318) ZEISE, Ann. 47, pag. 36. 319) REINDEL, Journ. pr. Chem. 100, pag. 6. 320) PLAYFAIR, ebend. 69, pag. 287. 321) PICCARD, ebend. 86, pag. 449. 322) REINDEL, ebend. 102, pag. 43. 323) WEITH, Ann. 147, pag. 329. 324) REINDEL, Journ. pr. Chem. 103, pag. 166. 325) WYRUBOW, Ann. chim. phys. [4] 21, pag. 271. 326) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 30, pag. 12. 327) MOSANDER, POGG. Ann. 25, pag. 390. 328) MARCHAND, Journ. chim. méd. 20, pag. 558. 329) BETTE, Ann. 22, pag. 148. 330) DUFLOS, SCHWEIGG. Journ. 65, pag. 233. 331) BETTE, Ann. 23, pag. 115. 332) BUNSEN, Ann. 16, pag. 163. 333) LAMY u. DESCLOIZEAUX, Ann. chim. phys. [4] 17, pag. 310. 334) ATTERBERG, Bull. soc. chim. [2] 19, pag. 497. 335) TOCZYNSKY, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 276. 336) SCHINDLER, Magaz. Pharm. 35, pag. 71. 337) WYRUBOW, Ann. chim. phys. [5] 8, pag. 444. 338) BUNSEN, POGG. Ann. 34, pag. 134. 339) MONTHIERS, Ann. 64, pag. 297. 340) HERMANN, Ann. 145, pag. 235. 341) TISSIER, Compt. rend. 45, pag. 232. 342) JOLIN, Bull. soc. chim. [2] 21, pag. 535. 343) ATTERBERG, ebend. 24, pag. 355. 344) LÖWENTHAL, Journ. pr. Chem. 77, pag. 321. 345) MUNK, Ber. 1876, pag. 1799. 346) CLÈVE, Bull. soc. chim. [2] 21, pag. 196. 347) MUIR, Journ. chem. soc. 1877, 2, pag. 40. 348) CURDA, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 369. 349) GINTL, ebend. 1868, pag. 525. 350) BRAUN, Ann. 132, pag. 33. 351) REYNOSO, Ann. chim. phys. [3] 30, pag. 252. 352) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 74, pag. 65. 353) GUYARD, Bull. soc. chim. [2] 31, pag. 435. 354) GRAHAM, Jahresber. 1861, pag. 76. 355) FRESENIUS, Zeitschr. analyt. Chem. 1877, pag. 238. 356) BONG, Bull. soc. chim. [2] 23, pag. 231. 357) SCHULZ, Journ. pr. Chem. 68, pag. 257. 358) BOLLEY, Ann. 106, pag. 228. 359) WONFOR, Journ. chem. soc. 15, pag. 357. 360) GLASSFORD u. NAPIER, Philos. Mag. [3] 25, pag. 71. 361) WEITH, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 380. 362) GINTL, Wien. akad. Ber. 59, pag. 554. 363) Ders., ebend. 60, pag. 470. 364) MARTIUS, Ann. 117, pag. 357. 365) BARTH, Wien. akad. Ber. 72, pag. 424. 366) BUFF, Ann. 91, pag. 253. 367) SCHAFARIK, Wien. akad. Ber. 47,

bedeutet, bedingt jene Verschiedenheit der Constitution die Isomerie der »Nitrile« mit den »Carbylaminen«. (Vergl. die Artikel »Nitrile« und »Isocyanüre«.)

pag. 262. 368) WILLIAMSON, Ann. 52, pag. 231. 369) SCHABUS, Wien. akad. Ber. 1850, pag. 582. 370) WALLACE, Journ. pr. Chem. 64, pag. 77. 371) GMELIN, SCHWEIGG. Journ. 34, pag. 325. 372) ZIMMERMANN, DINGL. polytechn. Journ. 127, pag. 211. 373) H. VOGEL, Ber. 1871, pag. 90. 374) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 67, pag. 87. 375) LIESCHING, DINGL. polytech. Journ. 128, pag. 206. 376) LENSSEN, Ann. 91, pag. 240. 377) DIEHL, Journ. pr. Chem. 79, pag. 430. 378) EDER, ebend. [2] 16, pag. 211. 379) MERCER, Journ. pr. Chem. 42, pag. 43. 380) MONTHIERS, ebend. 41, pag. 118. 381) BUNGE, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 82. 382) MOHR, Ann. 105, pag. 57. 383) PREUSS, Ann. 29, pag. 323. 384) KERN, Chem. news. 33, pag. 184. 385) SEUBERLICH, DINGL. polytechn. Journ. 238, pag. 484. 386) JOANNIS, Compt. rend. 94, pag. 449, 541, 725. 387) JACQUEMIN, Bull. soc. chim. [2] 1, pag. 349. 388) SCHALLER, ebend. 1, pag. 275; 2, pag. 93. 389) REINDEL, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 147. 390) LAURENT, Jahresber. 1849, pag. 291. 391) WYRUBOW, Bull. soc. chim. [2] 12, pag. 98; 14, pag. 145. 392) SCHULER, Wien. akad. Ber. 77, pag. 692. 393) WYRUBOW, Ann. chim. phys. [5] 10, pag. 409. 394) GMELIN, Handb., IV. Aufl., 3, pag. 396. 395) GINTL, Wien. akad. Ber. 59, pag. 800. 396) CHRISTENSEN, Journ. pr. Chem. [2] 23, pag. 49. 397) GSCHEIDLEN, Chem. Centralbl. 1877, pag. 88. 398) BERNHEIMER, Ber. 1879, pag. 408. 399) ASCHOFF, Arch. Pharm. 156, pag. 257. 400) RAMMELSBERG, Ann. 64, pag. 298. 401) SCHORAS, Ber. 1870, pag. 12. CHEVREUL, Compt. rend. 29, pag. 294. 403) MONTHIERS, BERZEL. Jahresber. 27, pag. 172; Journ. de Pharm. et Chim. 9, pag. 262. 404) BRÜCKE, Jahresber. 1866, pag. 288. 405) REINDEL, DINGL. polytechn. Journ. 190, pag. 396. 406) GINTL, ebend. 235, pag. 248. 407) PELOUZE, Ann. chim. phys. [2] 69, pag. 40; Ann. 29, pag. 36. 408) SKRAUP, Ann. 189, pag. 368. 409) STÄDELER, Ann. 151, pag. 1. 410) BONG, Bull. soc. chim. [2] 24, pag. 268. 411) PLAYFAIR, Philos. Trans. 1849 [II.], pag. 477; Ann. 74, pag. 317. 412) BUNGE, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 82. 413) HADOW, Ann. 141, pag. 125. 414) HERMES, Journ. pr. Chem. 97, pag. 465. 415) ROUSSIN, Ann. chim. phys. [3] 52, pag. 285. 416) WEITH, Ann. 147, pag. 312. 417) KYD, Ann. 74, pag. 340. 418) OVERBECK, Arch. Pharm. [2] 72, pag. 270. 419) ROUSSIN, Jahresber. 1852, pag. 438. 420) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 87, pag. 107. 421) ROUSSIN, Jahresber. 1863, pag. 309. 422) E. DAVY, Chem. news. 38, pag. 105. 423) OPPENHEIM, Journ. pr. Chem. 81, pag. 305. 424) BÉCHAMP, ebend. 98, pag. 187. 425) ENZ, Viertelj. Pharm. 2, pag. 239. 426) E. DAVY, Ber. 1881, pag. 1720. 427) LALLEMAND, Compt. rend. 58, pag. 750. 428) DAUBER, Ann. 74, pag. 206. 429) WÖHLER, Ann. 78, pag. 370. 430) PAGENSTECHER, TROMMSD. N. J. Pharm. [III.] 1, pag. 451. 431) DUFAU, Compt. rend. 36, pag. 1099; Ann. 88, pag. 278. 432) LALLEMAND, Compt. rend. 60, pag. 1142. 433) SCHIFF u. BECCHI, Ann. 138, pag. 24. 434) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 106, pag. 491. 435) Ders., ebend. 73, pag. 117. 436) MEILLET, Journ. de Pharm. [3] 3, pag. 413. 437) RAMMELSBERG, Ann. 28, pag. 217. 438) MILLS, Zeitschr. Chem. 1862, pag. 545. 439) LIEBIG, Ann. 95, pag. 118. 440) HILKENKAMP, Ann. 97, pag. 218. 441) SCHIFF u. BECCHI, Ann. 134, pag. 33. 442) R. SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. 104, pag. 83. 443) SCHRÖDER, Ber. 1880, pag. 1070. 444) LIEBIG u. REDTENBACHER, Ann. 38, pag. 129. 445) GLASSFORD u. NAPIER, Philos. Mag. 15, pag. 66. 446) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 38, pag. 376. 447) BAUP, Ann. chim. phys. [3] 53, pag. 462. 448) BÉCHAMP, Journ pr. Chem. 60, pag. 64. 449) LINDBOM, Ber. 1877, pag. 1725; Bull. soc. chim. [2] 29, pag. 416. 450) BAGRATION, Journ. pr. Chem. 31, pag. 367. 451) ELSNER, ebend. 37, pag. 333. 452) BLOMSTRAND, ebend. [2] 3, pag. 213. 453) GMELIN, Handb., IV. Aufl., 8, pag. 37. 454) SCHAFARIK, Journ. pr. Chem. 66, pag. 385. 455) DÖBEREINER, Ann. 17, pag. 250. 456) QUADRAT, Ann. 63, pag. 164. 457) KNOP u. SCHNEDERMANN, Journ. pr. Chem. 37, pag. 461. 458) RÖSSLER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 175. 459) WESELSKY, Wien. akad. Ber. 20, pag. 282; Journ. pr. Chem. 69, pag. 276. 460) SCHOLZ, Monatsh. Chem. 1, pag. 900. 461) MARTIUS, Ann. 117, pag. 357. — »Ueber die Cyanverb. der Platinmetalle«. Göttingen 1860. 462) DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 82, pag. 241. 463) CLARKE, Jahresber. 1877, pag. 43. 464) HAIDINGER, POGG. Ann. 71, pag. 321. 465) BÖTTGER, ebend. 97, pag. 333. 466) QUADRAT, Ann. 70, pag. 300. 467) DITSCHEINER, Wien. akad. Ber. 50, pag. 373. 468) WESELSKY, Journ.

In vielen Cyanverbindungen treten statt der einfachen Cyangruppe die Gruppen $(\overset{II}{C}N)_2$ und $(\overset{III}{C}N)_3$ auf. Sehr häufig beobachtet man an einfachen

---

pr. Chem. 103, pag. 566. 469) SCHABUS, Best. der Krystallgestalten. Wien 1855, pag. 43. 470) HAIDINGER, POGG. Ann. 77, pag. 89. 471) WERTHER, Journ. pr. Chem. 76, pag. 186. 472) GREISS, POGG. Ann. 106, pag. 645. 473) HADOW, Journ. chem. soc. 13, pag. 106; Jahresber. 1860, pag. 226. 474) RICHARD u. BERTRAND, Ber. 1881, pag. 108. 475) DÖBEREINER, Ann. 17, pag. 250. 476) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 73, pag. 117. 477) CZUDNOWICZ, Journ. pr. Chem. 80, pag. 16. 478) LANGE, ebend. 82, pag. 129. 479) FRISWELL, Ann. 159, pag. 383. 480) Ders. u. GREENAWAY, Ber. 1877, pag. 1858. 481) CLÈVE, Bull. soc. chim. [2] 21, pag. 116. 482) Ders., ebend. pag. 246. 483) REISET, Ann. chim. phys. [3] 11, pag. 426. 484) BUCKTON, Ann. 78, pag. 328. 485) DEBUS, Ann. 128, pag. 200. 486) THAN, Ann. 107, pag. 315. 487) BLOMSTRAND, Journ. pr. Chem. [2] 3, pag. 207. 488) HOLST, Bull. soc. chim. [2] 22, pag. 347. 489) Ders., Ber. 1875, pag. 124. 490) KNOP, Ann. 43, pag. 111. 491) VOM RATH, POGG. Ann. 110, pag. 110. 492) CLAUS, Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle. Dorpat 1854; Jahresber. 1855, pag. 444. 493) WÖHLER u. BOOTH, POGG. Ann. 31, pag. 161. 494) RAMMELSBERG, ebend. 42, pag. 140. 495) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 460. 496) FEHLING, Ann. 39, pag. 119. 497) RÖSSLER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 175. 498) CROFT, Journ. pr. Chem. 104, pag. 64. 499) CLAUS, ebend. 85, pag. 129. 500) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 95, pag. 200. 501) WURTZ, Ann. 79, pag. 280. 502) NAUMANN u. VOGT, Ber. 1870, pag. 523. 503) WÖHLER, Ann. 73, pag. 219. 504) WEITH, Ber. 1874, pag. 1745. 505) GAUTIER, Ann. 141, pag. 122. 506) SALET, Ann. 136, pag. 144. 507) HENKE, Ann. 106, pag. 286. 508) REGNAULT, Jahresber. 1863, pag. 65, 67. 509) MARTIUS, Ann. 109, pag. 79. 510) KLEIN, Ann. 74, pag. 85. 511) SERULLAS, Ann. chim. phys. [2] 38, pag. 370. 512) LIEBIG, POGG. Ann. 34, pag. 604. 513) BEILSTEIN, Ann. 116, pag. 357. 514) BINEAU, Ann. chim. phys. [2] 68, pag. 416. 515) SERULLAS, ebend. [2] 34, pag. 100. 516) LANGLOIS, ebend. [3] 61, pag. 480. 517) LÖWIG, D. Brom u. s. chem. Verb. Heidelberg 1829, pag. 69. 518) MITSCHERLICH, Lehrb. Berl. 1831, pag. 101. 519) EGHIS, Ber. 1869, pag. 159. 520) DAVY, GILBERT's Ann. 54, pag. 384. 521) SERULLAS, Ann. chim. phys. [2] 27, pag. 184. 522) WÖHLER, GILBERT's Ann. 69, pag. 281. 523) LIEBIG, GMEL. Handb., IV. Aufl., 4, pag. 501. 524) LANGLOIS, Ann. chim. phys. [3] 60, pag. 220. 525) LINNEMANN, Ann. 120, pag. 36. 526) HERZOG, Arch. Pharm. [2] 61, pag. 129. 527) VAN DYK, Repert. de Pharm. 21, pag. 223. 528) STRECKER, Ann. 148, pag. 95. 529) SCANLAN, Chem. soc. mem. 3, pag. 321. 530) MEYER, Arch. Pharm. [2] 51, pag. 29. 531) KLOBACH, ebend. 60, pag. 34. 532) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 20, pag. 261. 533) BANNOW, Ber. 1871, pag. 253. 534) Ders., Ber. 1880, pag. 2201. 535) WÖHLER, GILBERT's Ann. 71, pag. 95. 536) LIEBIG u. WÖHLER, POGG. Ann. 20, pag. 369, 395; Ann. 59, pag. 291. 537) BAEYER, Ann. 114, pag. 165. 538) WELTZIEN, Ann. 107, pag. 219. 539) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 67, pag. 1195. 540) Dies., ebend. 69, pag. 48. 541) MELMS, Ber. 1870, pag. 759. 542) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. [2] 16, pag. 201. 543) CLEMM, Ann. 66, pag. 382. 544) LIEBIG, Ann. 38, pag. 108; 41, pag. 289. 545) CHICHESTER, Jahresber. 1875, pag. 238. 546) WÖHLER, BERZELIUS' Jahresber. 4, pag. 92. 547) Ders., GILBERT's Ann. 73, pag. 157. 548) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. [2] 16, pag. 180. 549) KOLBE, Ann. 64, pag. 236. 550) BASAROW, Ber. 1871, pag. 409. 551) KUHLMANN, Ann. 126, pag. 78. 552) WILLIAMS, Journ. pr. Chem. 104, pag. 255. 553) WÖHLER, GILBERT's Ann. 69, pag. 271. 554) WÖHLER, Ann. 45, pag. 357. 555) WURTZ, Compt. rend. 26, pag. 368; Ann. chim. phys. [3] 42, pag. 43. 556) GAUTIER, Ann. chim. phys. [4] 17, pag. 209; Ann. 149, pag. 311. 557) CAHOURS u. HOFMANN, Ann. 100, pag. 358; 102, pag. 297. 558) HOFMANN, Ber. 1870, pag. 653. 559) Ders., Ann. Suppl. I, pag. 57. 560) Ders., Ber. 1870, pag. 765. 561) Ders., Ber. 1871, pag. 246. 562) Ders., Zeitschr. Chem. 1862, pag. 166. 563) Ders., Chem. Centralblatt 1861, pag. 658. 564) HABICH u. LIMPRICHT, Ann. 105, pag. 395; 109, pag. 101. 565) GAL, Ann. 137, pag. 127. 566) BRAUNER, Ber. 1879, pag. 1874. 567) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 42, pag. 164. 568) Ders., Jahresber. 1849, pag. 428. 569) CUSTER, Ber. 1879, pag. 1328. 570) CAHOURS u. PELOUZE, Jahresber. 1863, pag. 526. 571) HALLER, Compt. rend. 92,

Cyanverbindungen die Fähigkeit, sich zu derartigen complicirteren, und zwar besonders häufig zu »Tricyanverbindungen« zu polymerisiren. Die Constitution der

pag. 1511; Ber. 1881, pag. 2073. 572) HOFMANN, Ann. 74, pag. 1. 573) Ders., ebend., pag. 33. 574) Ders., Chem. Centralbl. 1858, pag. 756. 575) GIRARD, Ber. 1873, pag. 444. 576) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 1879, pag. 2324. 577) LUSSY, Ber. 1875, pag. 291. 578) LETTS, Ber. 1872, pag. 90. 579) STRAKOSCH, Ber. 1872, pag. 692. 580) LADENBURG u. STRUVE, Ber. 1877, pag. 46. 581) RAAB, Ber. 1875, pag. 1148. 582) ZIMMERMANN, Ber. 1880, pag. 1963. 583) HOFMANN u. OLSHAUSEN, Ber. 1870, pag. 269. 584) CLOËZ, Compt. rend. 44, pag. 482; Ann. 102, pag. 354. 585) MIQUEL, Ann. chim. phys. [5] 11, pag. 346. 586) HALLWACHS, Ann. 153, pag. 293. 587) BAUMANN, Ber. 1875, pag. 708. 588) HERZIG, Ber. 1879, pag. 170. 589) LIEBIG, Ann. 10. pag. 32. 590) SCHEELE, Opuscula II, pag. 77. 591) WÖHLER, POGG. Ann. 15, pag. 619. 592) DE VRY, Ann. 61, pag. 249. 593) WURTZ, Ann. 64, pag. 307. 594) WELTZIEN, Ann. 132, pag. 219, 222. 595) BOUCHARDAT, Ann. 154, pag. 354. 596) DEBUS, Ann. 72, pag. 20. 597) NENCKI, Ber. 1876, pag. 235. 598) LIEBIG, Ann. 10, pag. 1. 599) KNAPP, Ann. 21, pag. 241. 600) CLAUS, Ber. 1874, pag. 234. 601) GÖSSMANN, Ann. 99, pag. 375. 602) SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 375. 603) KEFERSTEIN, Jahresber. 1856, pag. 436. 604) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 69, pag. 202. 605) WÖHLER, Ann. 62, pag. 241. 606) LIEBIG u. WÖHLER, POGG. Ann. 20, pag. 369. 607) CAMPBELL, Ann. 28, pag. 52. 608) HOFMANN, Ber. 1870, pag. 770. 609) CHEVALLIER u. LASSAIGNE, Ann. chim. phys. [3] 13, pag. 155. 610) WIEDEMANN, POGG. Ann. 74, pag. 73. 611) LIEBIG, Ann. 26, pag. 123. 612) VÖLCKEL, Ann. 43, pag. 74. 613) KODWEISS, POGG. Ann. 19, pag. 11. 614) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 42, pag. 57; 50, pag. 120. 615) HERZIG, Monatsh. Chem. 2, pag. 410. 616) HOFMANN, Ber. 1870, pag. 264. 617) Ders., Ber. 1868, pag. 179. 618) RAMMELSBERG, Jahresber. 1857, pag. 273. 619) THAN, Ann. Suppl. V, pag. 236. 620) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 50, pag. 120. 621) MULDER, Ber. 1882, pag. 69. 622) PONOMAREFF, Ber. 1882, pag. 513. 623) HOFMANN, Ber. 1882, pag. 412. 624) DENNSTEDT, Ber. 1880, pag. 228. 625) CANNIZZARO, Ber. 1870, pag. 517. 626) MULDER, Rev. trav. chim. 1, pag. 41, 191; Ber. 1883, pag. 390. 627) SCHIFF, Ber. 1870, pag. 649. 628) LETTS, Ber. 1872, pag. 669. 629) KEKULÉ, Ber. 1873, pag. 113. 630) NENCKI u. LEPPERT, Ber. 1873, pag. 902. 631) PÉAN, Compt. rend. 46, pag. 626. 632) VOGEL, SCHWEIGG. Journ. 23, pag. 30. 633) ARTUS, Journ. pr. Chem. 8, pag. 253. 634) DELFFS, N. Jahrb. Pharm. 12, pag. 233. 635) JAMIESON, Ann. 58, pag. 264. 636) VÖLCKEL, POGG. Ann. 58, pag. 135; 65, pag. 312. 637) VOLHARD, Ann. 190, pag. 1. 638) STEINER, Ber. 1882, pag. 1603. 639) VOLHARD, Zeitschr. analyt. Chem. 1874, pag. 242. 640) ZIMMERMANN, Ann. 199, pag. 1. 641) CLAUS, Ann. 179, pag. 112. 642) MILLON, Zeitschr. Chem. 1861, pag. 64. 643) GÉLIS, Jahresber. 1861, pag. 340; Journ. de Pharm. [3] 39, pag. 95. 644) REYNOLDS, Ann. 150, pag. 255. 645) VOLHARD, Ber. 1874, pag. 92. 646) DELITSCH, Journ. pr. Chem. [2] 8, pag. 240; 9, pag. 1. 647) CLAUS u. SEIFFEL, Ber. 1874, pag. 233. 648) VOLHARD, Journ. pr. Chem. [2] 9, pag. 28. 649) RÜDORFF, Ber. 1869, pag. 68. 650) CLOWES, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 190. 651) FLEISCHER, Ann. 179, pag. 225. 652) CLÈVE, Bull. soc. chim. [2] 23, pag. 71. 653) HENNEBERG, Ann. 73, pag. 229. 654) LIEBIG, Ann. 50, pag. 345; 51, pag. 288. 655) BABCOCK, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 666. 656) FRÖHDE, POGG. Ann. 119, pag. 317. 657) GÉLIS, Ann. du Convers. des arts et métiers 3, pag. 50. 658) FLECK, DINGL. polytechn. Journ. 169, pag. 209. 659) GAUTIER-BOUCHARD, Monit. scientif. 1864, pag. 268. 660) BÖDEKER, Jahresber. 1860, pag. 17. 661) POHL, Jahresber. 1851, pag. 59. 662) NÖLLNER, POGG. Ann. 98, pag. 189. 663) WÖHLER u. FRERICHS, Ann. 65, pag. 342. 664) BÖCKMANN, Ann. 22, pag. 153. 665) PHILIPP, POGG. Ann. 131, pag. 86. 666) MEITZENDORFF, ebend. 56, pag. 63. 667) CLAUS, Journ. pr. Chem. 15, pag. 401. 668) BYK, ebend. [2] 20, pag. 328. 669) CLÈVE, ebend. 91, pag. 227. 670) Ders., Bull. soc. chim. [2] 21, pag. 344. 671) LIEBIG, POGG. Ann. 15, pag. 546. 672) SCHABUS, Wien. akad. Ber. 1850, Januar, pag. 108. 673) KUHLMANN, Journ. pr. Chem. 88, pag. 175. 674) MILLER, Jahresber. 1865, pag. 245. 675) CLASEN, Journ. pr. Chem. 96, pag. 349. 676) TOCZYNSKY, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 276. 677) RÖSLER, Ann. 141. pag. 185. 678) REINECKE, Ann. 126, pag. 113. 679) MORLAND, Jahresber. 1860, pag. 162. 680) BRAUN, Zeitschr. analyt. Chem. 1863, pag. 36; 1867, pag. 86. 681) CLÈVE, Bull. soc. chim. [2] 21, pag. 248.

polymeren Cyangruppen kann man sich so vorstellen, wie es die folgende Schreibweise ausdrückt:

```
 — C = N          — C = N — C —         — N = C = N —
   |   |            |       ||            ||      ||
   N = C —          N = C — N             C = N = C
                        |                     |
   Dicyan            Tricyan              Triisocyan
```

682) Claus, Ann. 99, pag. 48. 683) E. Davy, Zeitschr. analyt. Chem. 1866, pag. 394. 684) Wagner, ebend. 1881, pag. 349. 685) Vogel, Ber. 1879, pag. 2314. 686) Wolff, Zeitschr. analyt. Chem. 1879, pag. 38. 687) Rivot, Compt. rend. 38, pag. 868. 688) Busse, Zeitschr. analyt. Chem. 1878, pag. 55. 689) Hull, Ann. 76, pag. 93. 690) Carstanjen, Journ. pr. Chem. 102, pag. 129. 691) Wackenroder, Ann. 41, pag. 317. 692) Gintl, Wien. akad. Ber. 60, pag. 474 (1869). 693) Gössmann, Ann. 100, pag. 76. 694) Wyrubow, Bull. soc. chim. [2] 33, pag. 402, 695) Rammelsberg, Ann. 48, pag. 235. 696) Clève, Journ. pr. Chem. 94, pag. 14. 697) Skey, Jahresber. 1874. pag. 300. 698) Berzelius, Berz. Jahresber. 23, pag. 156 (1844). 699) Buckton, Ann. 92, pag. 280. 700) Keferstein, Jahresber. 1856, pag. 445. 701) Croft, Journ. pr. Chem. 104, pag. 64. 702) Clermont, Compt. rend. 84, pag. 351. 703) Storck u. Strobel, Dingl. polyt. Journ. 235, pag. 156. 704) Hofmann, Ber. 1872, pag. 245. 705) Joannis, Ann. chim. phys. [5] 26, pag. 482. 706) Cahours, Ann. 61. pag. 91. 707) Billeter, Ber. 1874, pag. 1753. 708) Ders., Ber. 1875, pag. 462. 709) Conrad u. Salomon Journ. pr. Chem. (2) 10, pag. 28. 710) Hofmann, Ber. 1868, pag. 177. 711) Muspratt, Ann. 65, pag. 251. 712) Schmitt u. Glutz, Ber. 1868, pag. 166. 713) Brüning, Ann. 104, pag. 198, 714) Löwig, Ann. 56, pag. 301. 715) Jeanjean, Jahresber. 1866, pag. 501. 716) Ders., Ann. 125, pag. 249. 717) Henry, Jahresber. 1868, pag. 652. 718) Cahours, Chem. Centralbl. 1875, pag. 506. 719) Pierre, Ann. chim. phys. [3] 33, pag. 199. 720) Riche, ebend. [3] 43, pag. 283. 721) Hofmann, Ber. 1880, pag. 1349. 722) Meyer, Ann. 171, pag. 47. 723) Buff, Ber. 1868, pag. 206. 724) James, Journ. pr. Chem. [2] 20, pag. 351. 725) Chanlaroff, Ber. 1882, pag. 1987. 726) Pinner, Ber. 1881, pag. 1083. 727) Schmitt, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 576. 728) Gerlich, Ber. 1875, pag. 650. Ann. 178, pag. 80. 729) Henry, Ber. 1869, pag. 495. 730) Reimer, Ber. 1870, pag. 757 731) Medlock, Ann. 69, pag. 222. 732) Henry, Jahresber. 1847—48, pag. 700. 733) Pelouze u. Cahours, Ann. chim. phys. [4] 1, pag. 36. 734) Uppenkamp, Ber. 1875. pag. 55. 735) Jahn, Ber. 1875. pag. 805. 736) J. Lermontoff, Ber. 1874, pag. 1282. 737) E. Meyer, Journ. pr. Chem. 65, pag. 257. 738) Buff, Ann. 96, pag. 303; 100, pag. 229. 739) Glutz, Ann. 153, pag. 313. 740) Hofmann, Ann. Suppl. I, pag. 55. 741) Henry, Ber. 1869, pag. 636. 742) Ders., Ber. 1873, pag. 728. 743) Gabriel, Ber. 1877, pag. 184. 744) Nagel, Jahresber. 1880, pag. 404. 745) Fleischer, Ann. 179, pag. 204. 746) Linnemann, Ann. 120, pag. 36. 747) Lassaigne, Ann. chim. phys. [2] 39, pag. 117. 748) Schneider, Journ. pr. Chem. 104, pag. 83, 749) Gauhe, Ann. 143, pag. 263. 750) Letnii, Ber. 1875, pag. 767. 751) Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] 19, pag. 98. 752) Völckel, Ann. 89, pag. 126. 753) Jamieson, Ann. 59, pag. 339. 754) Ponomareff, Compt. rend. 79, pag. 1335. 755) Glutz, Ann. 154, pag. 39, 44, 48. 756) Atkinson, Chem. soc. Journ. 32, pag. 254. 757) Nencki, Ber. 1876, pag. 244. 758) Compt. rend. 82, pag. 1103. 759) Kern, Jahresber. 1876, pag. 319. 760) Ponomareff, Compt. rend. 80, pag. 1384. Journ. d. russ. chem. Ges. 8, pag. 217. 761) Claus, Ann. 179, pag. 148. 762) Gabriel, Ber. 1880, pag. 389. 763) James, Journ. pr. Chem. [2] 26, pag. 378. 764) Wallach, Ber. 1874, pag. 902. 765) Nencki u. Schaffer, Journ. pr. Chem. [2] 18, pag. 430. 766) Lössner, ebend. [2] 7, pag. 474. 767) Berzelius, Schweigg. Journ. 31, pag. 60. 768) Crookes, Ann. 78, pag. 177. 769) Schiellerup, Ann. 109, pag. 125. 770) Kypke u. Neger, Ann. 115, pag. 207. 771) Rose, Pogg. Ann. 113, pag. 621. 772) Clarke, Ber. 1878, pag. 1325. 773) Proskauer, Ber. 1874, pag. 1279. 774) Schneider, Pogg. Ann. 129, pag. 634. 775) H. Rose, ebend. 113, pag. 621. 776) Hofmann, Ber. 1881, pag. 2728. 777) Cloëz u. Cannizzaro, Compt. rend. 32, pag. 62. Ann. 78, pag. 228. 778) Bineau, Ann. chim. phys. [2] 67, pag. 236; 70, pag. 251. 779) Fenton, Chem. soc. Journ. 1882. I, pag. 262. 780) Volhard, Journ. pr. Chem. [2] 9, pag. 24, 781) Baumann, Ber. 1873, pag. 1371. 782) Mulder u. Smit, Ber. 1874, pag. 1634. 783) Beilstein u. Geu-

Vorkommen und Bildung der Cyanverbindungen. Unter den unzähligen stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, welche in der Natur vorkommen, befinden sich nur äusserst wenige, welche den Cyanverbindungen zugezählt werden können, d. h. in denen die Gruppe $-C \equiv N$ oder $-N \equiv C$ anzunehmen ist. Salze der Sulfocyansäure (wie $NaS \cdot CN$) sind im Speichel und im Harn nachgewiesen. Von den Nitrilen ist dasjenige der Phenylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, im ätherischen Oel von *Lepidium sativum* und *Tropaeolum majus*, dasjenige der Phenylpropionsäure im ätherischen Oel von *Nasturtium officinale* gefunden worden. Verschiedene Theile von Pflanzen aus der Familie der Amygdaleen liefern bei der Destillation mit Wasser Blausäure HCN, die indess hierbei erst als Zersetzungsprodukt des in jenen Pflanzentheilen enthaltenen Amygdalins gebildet wird. —

Von anderen Bildungsweisen einfacher Cyanverbindungen sind hier die folgenden zu erwähnen: Freier Stickstoff bildet Cyankalium, wenn er über ein stark glühendes Gemenge von Kohle mit Kalium, Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat geleitet wird (1—6). Bei Anwendung eines Gemenges von Kohle und

THER, Ann. 108, pag. 88. 784) HOFMANN, Ber. 1869, pag. 600. 785) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. [2] 11, pag. 209, 284. 786) PRAETORIUS, ebend. [2] 21, pag. 129. 787) HAAG, Ann. 122, pag. 22. 788) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. [2] 13, pag. 330. 789) KNOP, Ann. 131, pag. 253. 790) FILETI u. SCHIFF, Ber. 1877, pag. 425. 791) STRECKER, Compt. rend. 52, pag. 1212. 792) VOLHARD, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 318. 793) ERLENMEYER, Ann. 146, pag. 259. 794) HOFMANN, Jahresber. 1861, pag. 530. 795) MULDER, Ber. 1873, pag. 655. 796) WEITH, Ber. 1873, pag. 1398. 797) ENGEL, Bull. soc. chim. [2] 24, pag. 272. 798) G. MEYER, Journ. pr. Chem. [2] 18, pag. 419. 799) BÄSSLER, ebend. [2] 16, pag. 125. 800) BAUMANN, Ber. 1875, pag. 26. 801) CAHOURS u. CLOËZ, Compt. rend. 38, pag. 354; Ann. 90, pag. 91. 802) WILL, Ann. 52, pag. 1. 803) ROBIQUET u. BUSSY, Ann. chim. phys. [2] 72, pag. 328. 804) MERTENS, Journ. pr. Chem. [2] 17, pag. 1. 805) H. MÖLLER, ebend. [2] 22, pag. 193. 806) GERLICH, ebend. [2] 13, pag. 270. 807) BÄSSLER, ebend. [2] 16, pag. 125. 808) BAUMANN, Ber. 1874, pag. 446. 809) BAMBERGER, Ber. 1883, pag. 1074. 810) Ders., Ber. 1883, pag. 1459. 811) BEILSTEIN u. GEUTHER, Ann. 123, pag. 241. 812) BAUMANN, Ber. 1874, pag. 1766. 813) RATHKE, Ber. 1878, pag. 962. 814) Ders., Ber. 1878, pag. 967. 815) Ders., Ber. 1879, pag. 776. 816) HERTH, Wien. akad. Ber. 80, II, pag. 1078. 817) ZULKOWSKY, DINGL. polyt. Journ. 249, pag. 168. 818) BAUMANN, Ber. 1875, pag. 708. 819) LIEBIG, Ann. 53, pag. 330. 820) JÄGER, Ber. 1876, pag. 1554. 821) CLAUS, Ber. 1876, pag. 1915. 822) CLAUS u. HENN, Ann. 179, pag. 120. 823) KNAPP, Ann. 21, pag. 256. 824) THOMPSON, Ber. 1883, pag. 2338. 825) BLOXAM, Ber. 1883, pag. 2669, 2670. 826) LIEBIG, Ann. 26, pag. 187. 827) ZIMMERMANN, Ber. 1874, pag. 288. 828) KNOP, Ann. 131, pag. 253. 829) ROBIQUET u. BUSSY, Ann. chim. phys. [2] 72, pag. 328. 830) LAURENT u. GERHARDT, ebend. [2] 19, pag. 90; 20, pag. 98. 831) HINTERBERGER, Ann. 83, pag. 346. 832) MULDER, Ber. 1874, pag. 1631. 833) HOFMANN, Ber. 1874, pag. 1736. 834) WEITH u. EBERT, Ber. 1875, pag. 912. 835) WEITH, Ber. 1874, pag. 843. 836) LAURENT, Ann. 60, pag. 273. 837) LIEBIG, Ann. 95, pag. 257. 838) Ders., Ann. 53, pag. 334. 839) LAURENT u. GERHARDT, Ann. chim. phys. [3] 19, pag. 85. 840) BAMBERGER, Ber. 1883, pag. 1703. 841) GABRIEL, Ber. 1875, pag. 1165. 842) PÖNSGEN, Ann. 128, pag. 339. 843) SCHMIDT, Journ. pr. Chem. [2] 5, pag. 35. 844) LOSSEN u. SCHIEFERDECKER, Ann. 166, pag. 295. 845) WÖHLER u. LIEBIG, Ann. 54, pag. 371. 846) CECH u. DEHMEL, Ber. 1878, pag. 249. 847) BOUCHARDAT, Compt. rend. 69, pag. 961. 848) LIEBIG, Ann. 50, pag. 337. 849) VÖLCKEL, POGG. Ann. 61, pag. 375. 850) VOLHARD, Journ. pr. Chem. [2] 9, pag. 28. 851) LIEBIG, Ann. 61, pag. 262. 852) HENNEBERG, Ann. 73, pag. 228. 853) GMELIN, Ann. 15, pag. 252. 854) HÜBNER u. WEHRHANE, Ann. 128, pag. 254. 855) Dies., Ann. 132, pag. 277. 856) DARMSTADTER u. HENNIGER, Ber. 1870, pag. 179. 857) MIQUEL, Ann. chim. phys. [5] 11, pag. 341. 858) CLAUS u. MERCK, Ber. 1883, pag. 2737.

Baryt wird in reichlicher Menge Cyanbaryum erhalten (7). Leichter noch entstehen Cyanverbindungen aus den Oxydationsstufen des Stickstoffs. So bildet sich Cyankalium beim Verpuffen von Salpeter mit organischen Kaliumsalzen, z. B. mit Weinstein oder essigsaurem Kalium und besonders reichlich aus einem Gemenge von salpetrigsaurem, essigsaurem und kohlensaurem Kalium mit Kohle (8).

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele, auch stickstofffreie, organische Substanzen, wie z. B. Weingeist (9), entsteht oft etwas Blausäure.

Ammoniak über ein glühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kalium (SCHEELE) oder Aetzkali (10) geleitet, liefert Cyankalium. Beim Ueberleiten des Ammoniaks über glühende Kohle allein entsteht Cyanammonium neben Wasserstoff. Cyanammonium bildet sich auch, wenn Ammoniak mit Kohlenoxyd, oder wenn Stickstoffoxyde mit Kohlenwasserstoffen über erhitzten Platinschwamm geleitet werden (10). Alle stickstoffhaltigen organischen Körper, oder die daraus erhaltene stickstoffhaltige Kohle liefern beim Erhitzen mit Kalium und Natrium das betreffende Cyanid (LASSAIGNE's Methode zur Nachweisung des Stickstoffs (14). Auch beim Schmelzen von stickstoffhaltiger Kohle mit Pottasche entsteht daher Cyankalium. Auf diese Weise lässt man im Grossen Cyankalium sich bilden, um daraus das Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium) zu gewinnen, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller anderen Cyanverbindungen dient.

Die einfachsten Cyanverbindungen sind die Blausäure CNH und diejenigen Körper, die sich durch Vertretung des Wasserstoffs durch andere einwerthige Atome von der Blausäure ableiten. In ihnen wurde zuerst 1815 von GAY-LUSSAC das Cyan (Cyanogène) als »zusammengesetztes Radikal« angenommen. (Zeichen = Cy). Das von GAY-LUSSAC entdeckte Cyangas galt für das isolirte Radikal selbst und ward so das erste organische Radikal, welches man im isolirten Zustand dargestellt zu haben glaubte. In Wirklichkeit kommt diesem noch jetzt gewöhnlich als Cyan, richtiger als Dicyan bezeichneten Körper die doppelte Formel NC·CN zu. Er ist das Nitril der Oxalsäure, wie die Blausäure dasjenige der Ameisensäure ist. Wegen der nahen Beziehungen dieser beiden Körper zu den übrigen einfachen Cyanverbindungen sollen sie hier bei diesen letzteren, anstatt in dem die übrigen Nitrile behandelnden Artikel besprochen werden.

Cyan, Dicyan, NC·CN. Zuerst von GAY-LUSSAC 1815 durch Erhitzen von Cyanquecksilber dargestelltes Gas.

Darstellung. Zerriebenes und stark getrocknetes Cyanquecksilber wird bis zu Dunkelrothgluth erhitzt, und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen.

Wie aus dem Cyanquecksilber wird auch aus Cyansilber (3, 16) und Cyangold (17) beim Erhitzen Dicyan entwickelt. Aus allen diesen Cyaniden entsteht gleichzeitig Paracyan. Direkt aus den Elementen soll das Dicyan sich bilden, wenn man in einer Stickstoffatmosphäre den Induktionsfunken zwischen Kohlespitzen überspringen lässt (18). Es ist ein Bestandtheil der Hohofengase (19). Als Nitril der Oxalsäure entsteht es ferner beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak oder von Oxamid für sich oder mit wasserentziehenden Substanzen (20, 21).

Eigenschaften. Farbloses Gas von stechendem, an Blausäure erinnerndem Geruch. Giftig. Mit purpurrother Flamme brennbar. Spec. Gew. 1·804. Wasser absorbirt bei 20° sein $4\frac{1}{2}$faches, Aether sein 5faches, Alkohol sein 23faches Volumen. Gegen 100° wird das Gas auch vom Quecksilber in merklicher, mit dem Druck zunehmender Menge absorbirt (29). Poröse Kohle nimmt es sehr reichlich auf (30). Durch Kälte oder Druck wird das Dicyan leicht condensirt (23, 24).

Für die Verflüssigung erhitzt man Cyanquecksilber oder mit Dicyan gesättigte poröse Kohle (28) im FARADAY'schen Rohr, oder man benutzt den von HOFMANN angegebenen Apparat (25). Bei gewöhnlichem Druck wird das Dicyan bei $-20{\cdot}7°$ flüssig. Bei 0° beträgt die Tension 2·7, bei +15° 4·4 Atmosphären (24, 31). Das condensirte Dicyan ist eine farblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·866 bei 17·2°. Es leitet die Elektricität nicht (26). Es löst Phosphor, Jod, Campher etc. (27). In stärkerer Kälte erstarrt es zu einer eisartigen, strahlig krystallinischen Masse, die bei $-34{\cdot}4°$ schmilzt (31, 32).

Ueber Brechungs- und Dispersionsvermögen des gasförmigen Dicyans s. (33, 34) Reibungscoefficient (35), Spectrum (36—38).

Bei der Bildung des Dicyans aus seinen Bestandtheilen wird Wärme gebunden (39) (34). Die Verbrennungswärme des Gases wurde zu 261290 Cal. bestimmt (41).

Zersetzungen. Bei 500° verwandelt sich das Dicyan langsam in Paracyan (42). Durch wiederholt hindurchschlagende elektrische Funken, leichter durch den elektrischen Flammenbogen, wird es in seine Elemente zerlegt (43, 44). Die wässrige Lösung des Dicyans zersetzt sich, wenn sie nicht eine freie Säure enthält (45), bald unter Bräunung und Ausscheidung einer braunen Substanz (Azulmsäure) (46). Die Lösung enthält dann oxalsaures und kohlensaures Ammoniak (47), Blausäure und Harnstoff (48), $C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4(NH_4)_2$. — $C_2N_2 + H_2O = CNH + CN \cdot OH$. — $CN \cdot OH + H_2O = CO_2 + NH_3$. — $CN \cdot OH + NH_3 = CN \cdot ONH_4 = CO(NH_2)_2$.

Auch in alkoholischer und ätherischer Lösung erleidet das Dicyan eine ähnliche Zersetzung (49, 45).

Bei Gegenwart von Aldehyd entsteht aus dem Dicyan in wässriger Lösung wesentlich Oxamid (50). Vergl. (51, 52), $C_2N_2 + 2H_2O = C_2O_2(NH_2)_2$. Letzteres bildet sich auch durch Einwirkung starker Salzsäure in der Kälte (53). Durch absolut alkoholische Salzsäure wird wesentlich Oxalsäureester erzeugt (54, 55), mit starker Jodwasserstoffsäure in der Kälte Oxamid (53), in der Hitze Glycocoll (56), schliesslich bei 280° wesentlich Aethan und Ammoniak (57).

Salzsaure Kupferchlorürlösung absorbirt das Dicyan reichlich unter Bildung eines chromgelben Niederschlags. Schwefelsaures Manganoxyd wird durch das Gas unter Bildung von Stickstoff und Kohlensäure zu Oxydulsalz reducirt (BERZELIUS).

Chlor wirkt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Sonnenlicht auf Dicyan ein. Es entstehen flüssiges und festes Chlorcyan (58). Wässrige, unterchlorige Säure erzeugt Kohlensäure, Stickstoff, Chlorcyan und Chlorstickstoff (BALARD).

Mit Wasserstoff liefert das Dicyan unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung Blausäure (22). Ebenso beim Erhitzen auf 500—550° (59). Bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) entsteht Aethylendiamin (60). — Kalium und Natrium verbrennen, im Dicyanstrom erhitzt, zu Cyaniden. Aus rothglühendem kohlensaurem Kalium entstehen Cyankalium und cyansaures Kalium, die sich ebenfalls bei der Absorption des Dicyans in Kalilauge bilden. Rothglühendes Eisen bedeckt sich im Dicyanstrom unter Freiwerden von Stickstoff mit Kohle und wird brüchig. Zink giebt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° Cyanid; Cadmium, Kupfer, Blei werden in höherer Temperatur nur spurweise, Quecksilber und Silber garnicht in Cyanide übergeführt (50).

Mit trocknem Ammoniak vereinigt sich das Dicyan im Verhältniss gleicher Volumen zu einer pechschwarzen, spröden, amorphen Masse, dem Hydrazulmin, $(C_2N_3H_3)_x = (C_4N_6H_6?)$ (61). Dasselbe zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen und hinterlässt zunächst Paracyan. Wasser spaltet aus dem Hydrazulmin Ammoniak ab und giebt das Hydrazulmoxin, $C_4H_5N_5O$, als eine in kaltem Wasser fast unlösliche, braune, flockige Masse, die mit Kalilauge, sowie mit concentrirter Schwefelsäure braune, schön dunkelgrün fluorescirende Lösungen bildet. Aus diesem Hydrazulmoxin besteht im Wesentlichen auch die sogen. Azulmsäure, welche sich bei der spontanen Zersetzung wässriger Lösungen von Dicyan, Blausäure oder Cyankalium absetzt (62, 63). Direkt erhält man das Hydrazulmoxin durch Einleiten von Dicyan in sehr concentrirtes wässriges Ammoniak. Bei Anwendung von verdünntem Ammoniak entstehen vorwiegend Oxamid, oxalsaures und oxaminsaures Ammoniak.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht das Hydrazulmoxin unter Ammoniakverlust in eine gelbe Substanz, $C_4H_4N_4O_2(+\frac{1}{2}H_2O)$, über, die mit der Mykomelinsäure identisch zu sein scheint. — Azulmoxin, $C_4H_3N_5O_2(+\frac{1}{2}H_2O)$, ist eine Substanz genannt worden, welche durch Oxydation des Hydrazulmoxins mittelst übermangansauren Kaliums oder concentrirter Salpetersäure entsteht. Rothgelbes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, mit gelber Farbe löslich in Ammoniak und in concentrirter Schwefelsäure. Die letztere Lösung zeigt eine besonders schöne, gelbgrüne Fluorescenz.

In ähnlicher Weise wie mit Ammoniak vermag sich das Dicyan mit den methylirten Ammoniakbasen und mit Hydroxylamin zu verbinden. Auch mit den aromatischen Basen, wie Anilin, liefert es Additionsprodukte, wie $(C_6H_7N)_2 \cdot C_2N_2$. Ferner addirt es sich zu Alkaloiden, zu aromatischen Amidosäuren, zu Pyrogallol u. s. w. (S. die betr. Verbindungen.)

Sowie das Dicyan durch Aufnahme von Wasser Oxamid bilden kann, so verbindet es sich mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff direkt zu dem Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff). Bei Addition von nur einem Mol. Schwefelwasserstoff entsteht der dem Cyanformamid entsprechende Flaveanwasserstoff (64—68).

Flaveanwasserstoff, $CN \cdot CS \cdot NH_2$. Cyanthioformamid.

Schwefelwasserstoff wird zugleich mit sehr überschüssigem Dicyan in einen geräumigen, mit Wasser benetzten Kolben geleitet. Die entstehenden Krystalle nimmt man in Aether auf und lässt diesen verdunsten.

Gelbe, geruchlose Nadeln von scharfem, dann bitterem Geschmack, löslich in Wasser, Alkohol und besonders leicht in Aether. Leicht zersetzlich. Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien oder Säuren entstehen Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, mit concentrirter Kalilauge Schwefelkalium, Cyankalium und Rhodankalium. Silberlösung giebt Schwefelsilber und Dicyan. Bleilösung wird erst nach längerer Zeit gefällt.

Rubeanwasserstoff, $NH_2 \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$. Dithiooxamid.

Dicyan wird mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in Alkohol geleitet und die ausgeschiedene Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt.

Kleine orangerothe Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether, sowie in kalter, verdünnter Kalilauge. In der Hitze werden sie durch Kalilauge und durch verdünnte Salzsäure wie die vorige Verbindung zersetzt.

Mit Silber-, Blei- und Kupfersalzen giebt die Lösung Niederschläge.

Die Bleiverbindung, $(C_2S_2N_2H_2)Pb$, ist durch Fällung der alkoholischen Lösung mit unzureichendem essigsaurem Blei zu erhalten. Gelbes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser Schwefelblei und Dicyan liefert.

Eine Natriumverbindung (69), erhält man durch Einwirkung von Natriumäthylat in heisser, alkoholischer Lösung. Farblose Krystalle, an der Luft schnell roth werdend.

Paracyan, $(CN)_x$. Bei der Darstellung des Dicyans durch Glühen von Cyanquecksilber (70) oder Cyansilber (71), verwandelt sich ein Theil desselben in das feste, polymere Paracyan, aus welchem das beigemengte Metall durch verdünnte Salpetersäure ziemlich vollständig ausgezogen werden kann. (Vergl. indess 73). Die relative Menge des entstehenden Paracyans ist von der angewandten Temperatur und dem Druck abhängig. Auch fertiges, flüssiges Dicyan verwandelt sich bei 350—500° langsam in Paracyan (42).

Darstellung. Reines Paracyan erhält man durch 24stündiges Erhitzen von trockenem Cyanquecksilber in zugeschmolzenen Röhren auf 440° und Entfernung des Quecksilbers mittelst Ueberleiten von Dicyan bei derselben Temperatur (42).

In Wasser und Alkohol ganz unlösliche, lockere, braunschwarze Masse. Beim Glühen im Kohlensäure- oder Stickstoffstrom, ebenso beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 800° (42) geht das Paracyan vollständig wieder in Dicyan über. Beim Glühen im Wasserstoffstrom liefert es Blausäure, Ammoniak und Kohle (72). In der Kalischmelze giebt es Cyankalium und cyansaures Kalium. Bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es unter Ammoniakentwicklung mit brauner Farbe gelöst. Concentrirte Salpetersäure giebt bei sehr anhaltendem Kochen eine goldgelbe Lösung.

Die Molekulargrösse des Paracyans glaubt MAUMENÉ zu $(CN)_4$ annehmen zu dürfen (73).

Cyanwasserstoff, CNH. Blausäure, Formonitril. Von SCHEELE 1782 entdeckt (74), dann zunächst von BERTHOLLET (75), PROUST (76), ITTNER (77), näher untersucht, aber erst von GAY-LUSSAC 1821 im wasserfreien Zustande gewonnen (15, 78).

Der Name Blausäure (Berlinerblausäure) wurde schon von BERGMANN für das färbende Princip des Berlinerblaus gebraucht. —

Als Nitril der Ameisensäure entsteht die Blausäure bei schnellem Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak (82—85) oder von Formamid mit Phosphorsäureanhydrid (86). Blausäure bildet sich ferner neben Glycose und Benzaldehyd als Spaltungsprodukt des Amygdalins, wenn Pflanzentheile, welche dieses Glycosid enthalten (bittere Mandeln, Pfirsichkerne, Kirschlorbeerblätter u. s. w.) mit Wasser destillirt werden. Sie kann aus Dicyan und Wasserstoff entstehen. (S. Dicyan.)

Unter dem Einfluss des Inductionsfunkens bildet sie sich aus einem Gemenge von Stickstoff und Acetylen (79, 80), $(C_2H_2 + N_2 = 2CNH)$, und somit auch aus Gemengen von Stickstoff mit anderen Kohlenwasserstoffen, die dabei zunächst Acetylen liefern (79, 81).

Sie wurde beobachtet als Produkt der Verbrennung von wässrigem Methylamin (87), als Bestandtheil des Tabakrauches (88, 89), als Produkt der oxydirenden Einwirkung von Salpetersäure auf viele organische Verbindungen (9, 90), von übermangansaurem Kalium auf Thialdine und ähnliche Körper (94), sowie der Einwirkung von siedender Natronlauge auf aromatische Nitroverbindungen (91). Aus Chloroform entsteht Blausäure resp. Cyanammonium, wenn sein Dampf mit Ammoniak durch glühende Röhren geleitet, oder wenn dasselbe mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° erhitzt (92), oder nur mit Ammoniak und Kalilauge gemischt wird (93).

Für die Gewinnung der Blausäure zersetzt man Metallcyanide oder Doppelcyanide durch Säuren. Das gewöhnliche Verfahren besteht in der Zersetzung des Blutlaugensalzes durch mässig verdünnte Schwefelsäure:

$$2Fe_2(CN)_{12}K_8 + 6SO_4H_2 = 6SO_4K_2 + Fe_2(CN)_{12}K_4Fe_2 + 12CNH.$$

Darstellung. 10 Thle. gröblich zerstossenes gelbes Blutlaugensalz werden mit einem Gemisch von 7 Thln. Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser erhitzt. Die sich verflüchtigende Blausäure leitet man in eine geeignete Menge Wasser, wenn es sich um die Darstellung

wässriger Säure handelt, oder lässt den Dampf, falls wasserfreie Blausäure resultiren soll, zwei in Wasser von 30° tauchende Chlorcalciumröhren passiren und sich dann in einer in Kältemischung stehenden Vorlage verdichten (95).

Die so dargestellte Blausäure pflegt Spuren von Ameisensäure zu enthalten, die sie haltbarer machen. Durch Rectificiren über Magnesia kann sie davon befreit werden.

Darstellung aus Cyankalium (96, 97).

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche, nicht sauer reagirende Flüssigkeit von betäubendem, an bittere Mandeln erinnerndem Geruch. Sie ist äusserst giftig. Das Einathmen geringer Mengen ihres Dampfes tödtet momentan. Spec. Gew. 0·7058 bei 7°, 0·6969 bei 18°, Siedep. 26·5°. Schon durch die eigene Verdunstungskälte erstarrt die Blausäure zu einer weissen Masse, die aus baumförmig verästelten Krystallen besteht. Schmp. —15°. Gefundene Dampfdichte 0·9476 (GAY-LUSSAC), Brechungsindex für D bei 17° = 1·263 (98).

In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Beim Mischen mit Wasser zeigt sich eine sehr erhebliche Temperaturerniedrigung und auffallenderweise trotzdem eine Contraction. Beide erreichen ihr Maximum bei gleichen Gewichtstheilen (also 2 Mol. CNH auf 3 Mol. H_2O) (98). Dampftension der wässrigen Blausäure (98), Erstarrungspunkt wässriger Blausäure (Hydrate?) (99), Verbrennungswärme der Blausäure, Wärmeabsorption bei ihrer Bildung (41, 101), Neutralisationswärme (102).

Chemisches Verhalten. Zersetzungen. Die wasserfreie Blausäure sowohl wie ihre concentrirte wässrige Lösung sind leicht entzündlich uud verbrennen mit violetter Flamme. Beim Durchleiten durch schwach glühende Röhren liefert sie wesentlich Wasserstoff und Dicyan neben etwas Kohle und Stickstoff (103). Beim Ueberleiten über rothglühendes Eisen zerfällt sie ganz in ihre Elemente (GAY-LUSSAC). Durch anhaltendes Erhitzen auf 100° wird die wasserfreie Blausäure in eine feste, schwarze Masse verwandelt, die beim Erhitzen Ammoniak und Cyanammonium ausgiebt (104). Auch in der Kälte ist die wasserfreie oder concentrirte wässrige Blausäure wenig haltbar. Sie zersetzt sich bald (nach GAUTIER (99), indess nur, wenn Spuren von Ammoniak zugegen sind) unter Abscheidung einer braunen Substanz. Bei Gegenwart von Wasser wird daneben ameisensaures Ammoniak, bei Gegenwart von Alkalien oder Cyankalium Tricyanwasserstoff gebildet. (S. unten.) Schon sehr geringe Mengen von Mineralsäuren oder von Ameisensäure machen die Blausäure viel haltbarer.

Starke, mit etwas Schwefelsäure versetzte Blausäure wird durch den elektrischen Strom in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt (105). Kaliumpermanganat wirkt nur in alkalischer Lösung oxydirend (106). Mit Wasserstoffsuperoxyd addirt sich die Blausäure zu Oxamid (107). Chlor bildet mit wässriger Blausäure Cyanchlorid, mit wasserfreier im Sonnenlicht Cyanurchlorid. In alkoholischer Lösung entsteht eine feste, krystallisirbare Verbindung $C_8H_{15}ClN_2O_4 = (C_2H_5O\cdot CO\cdot NH)_2\cdot CH\cdot CH_2Cl$ (108). Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure (109, 110), sowie beim Ueberleiten eines Gemenges von Blausäure und Wasserstoff über auf 100° erhitztes Platinschwarz (111), entsteht Methylamin. Bei starkem Erhitzen mit Jodwasserstoff wird Methan nnd Ammoniak gebildet (57). Mit concentrirten Mineralsäuren (115), sowie mit siedenden Alkalilaugen zersetzt sich die Blausäure unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Ammoniak. Durch Einwirkung höchst concentrirter Salzsäure in der Kälte kann Formamid erhalten werden (142). Mit Alkoholen und Salzsäure entstehen die betreffenden Ameisen-

säureester (112). Wird die trockene Salzsäure in absolut alkoholische Blausäure geleitet, so bildet sich unter Detonationen neben dem Ameisensäureester wesentlich Diäthylglyoxylsäureester, $(C_2H_5O)_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (113). Vergl. (142).

Nachweisung. Zur analytischen Erkennung der Blausäure benutzt man entweder die Bildung von Berlinerblau, oder diejenige von Rhodanammonium: a) Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit oxydhaltiger Eisenvitriollösung, darauf mit überschüssiger Kalilauge versetzt und gelinde erwärmt. Beim Uebersättigen mit Salzsäure bleibt dann Berlinerblau ungelöst, oder es entsteht bei Anwesenheit nur sehr geringer Spuren von Blausäure wenigstens eine grüne bis blaugrüne Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit blaue Flocken abscheiden. b) Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit gelbem Schwefelammonium zur Trockne verdampft, worauf, falls Blausäure zugegen war, die wässrige Lösung des Rückstands mit Eisenchlorid eine blutrothe, von Eisenrhodanid herrührende Färbung giebt (116—118).

Ausserdem hat man namentlich noch die Unlöslichkeit des Kupfercyanürs in verdünnter Salzsäure (119), die Entstehung der blutrothen Färbung (Pikrocyaminsäure) beim Erwärmen von Cyankaliumlösung mit Pikrinsäure (120, 121), sowie die Bläuung blausäurehaltiger Guajaktinctur durch Kupfersalze (122—125, 118), für die Erkennung der Blausäure benutzt. (Vgl. 126).

Unlösliche Cyanide schmilzt man mit entwässertem unterschwefligsaurem Natrium zusammen, um dann mit Eisenchlorid das entstandene Rhodannatrium nachzuweisen (130).

Bei gerichtlichen Untersuchungen muss gewöhnlich die Blausäure zunächst durch Destillation aus complicirten Gemengen abgeschieden werden. Die zu destillirende Flüssigkeit wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder besser (um die Zersetzung etwa vorhandener nicht giftiger Doppelcyänide zu vermeiden) mit Weinsäure angesäuert.

Wegen der Zersetzlichkeit der Blausäure ist es geboten, ihre Aufsuchung in Vergiftungsfällen möglichst bald vorzunehmen, doch ist in einigen Fällen ihre Nachweisung selbst noch mehrere Wochen nach dem Tode gelungen (94, 128, 129).

Quantitative Bestimmung. Bei Abwesenheit der Halogenwasserstoffsäuren kann man mit salpetersaurem Silber aus schwach salpetersaurer Lösung Silbercyanid fällen und dieses wägen. — Sehr einfach und genau ist die, auch bei Anwesenheit von Chloriden u. s. w., ausführbare LIEBIG'sche Titrirmethode: Zu der mit Kalilauge stark alkalisch gemachten blausäurehaltigen Flüssigkeit fügt man so lange eine titrirte Silberlösung, bis eine bleibende Trübung entsteht. Da hierbei zunächst die lösliche Verbindung $(CN)_2AgK$ gebildet wird, die erst mit einem Ueberschuss von Silberlösung unlösliches Silbercyanid ausscheidet, so erfolgt jene Endreaction, nachdem auf je 2 Mol. Blausäure 1 Mol. Silbersalz verbraucht ist. Von einer Zehntelnormallösung des salpetersauren Silbers (16·8 Grm. Silber im Liter) zeigt somit 1 Cbcm. 0·0054 Grm. Blausäure an (131).

Tricyanwasserstoff, $C_3N_3H_3$. Der so bezeichnete Körper entsteht durch spontane Polymerisirung wasserfreier oder starker wässriger Blausäure bei Gegenwart von Alkalien, Ammoniak oder deren kohlensauren Salzen, von Cyankalium u. s. w. (132—134). Als secundäre Produkte bilden sich daneben dunkelbraune Substanzen. Der Tricyanwasserstoff lässt sich durch viel Aether ausschütteln. Er krystallisirt daraus als strahlig blättrige Masse, die durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen ist. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in grösseren, anscheinend triklinen Krystallen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 34° 0·55 Thle., bei 100° 5·0—5·5 Thle. Schon bei 140° beginnt der Tricyanwasserstoff sich zu bräunen. Bei schnellem Erhitzen schmilzt er bei etwa 180° und verpufft in höherer Temperatur unter Bildung von Blausäure. Bei längerem Erhitzen mit Wasser entstehen Blausäure und deren Zersetzungsprodukte (Ammoniak, Ameisensäure, Azulmsäure). Durch Erwärmen mit Barytlösung, mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure wird der Tricyanwasserstoff in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak gespalten (133). Nach dieser Zersetzung kann er nicht als symmetrisches Polymeres der Blausäure aufgefasst werden, welches dem Cyanur-

chlorid u. s. w. entspräche, sondern er erscheint als das Nitril der Amidomalonsäure, d. h. als $CN \cdot CH(NH_2) \cdot CN$. Jene Spaltung erfolgt nach den Gleichungen:

$$CN \cdot CH(NH_2) \cdot CN + 4H_2O = CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + 2NH_3$$

und $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H = CO_2 + CH_2(NH_2) \cdot CO_2H$. (Vergl. BAEYER, Ann. 131, pag. 297.)

Verbindungen der Blausäure mit Halogenwaserstoffsäuren.

Wenn einerseits die Vertretbarkeit des Wasserstoffatoms im Cyanwasserstoff durch Metalle die Auffassung des letzteren als Säure rechtfertigt, so kann andrerseits der Cyanwasserstoff auch als ein Ammoniakderivat, als »Methenylamin« $N(\overset{II}{CH})$ aufgefasst werden. Dieser Bezeichnung entspricht seine Bildung aus Chloroform und Ammoniak, seine Ueberführung in Methylamin durch nascirenden Wasserstoff, sowie die Fähigkeit, mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff zu salzartigen Verbindungen zusammenzutreten.

Cyanwasserstoffchlorhydrat. Salzsaures Methenylamin $CNH \cdot HCl$. Wird bei — 10° mit Salzsäuregas gesättigte, wasserfreie Blausäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 35—40° erwärmt, so bildet sich unter heftiger Reaction diese, beim Erkalten als farblose und geruchlose Krystallmasse sich ausscheidende Verbindung (135). Sie ist unlöslich in Aether, löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, zersetzt sich aber namentlich in wässriger Lösung sofort in Ameisensäure und Salmiak. Im Vacuum dissociirt sich die trockene Verbindung. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unzersetzt.

Cyanwasserstoffsesquichlorhydrat, $2CNH \cdot 3HCl$. Entsteht schon bei — 10 bis — 15° beim Einleiten trockener Salzsäure in ein Gemisch von absoluter Blausäure mit reinem Essigester. Weisse, prismatisch krystallinische Masse, unlöslich in Aether, Essigester und Chloroform, unter Zersetzung leicht löslich in Wasser, bei etwa 180° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit schmelzend (142).

Cyanwasserstoffsesquibromhydrat, $2CNH \cdot 3HBr$ (136, 137, 142). Am leichtesten in derselben Weise, wie die vorige Verbindung darstellbar. Krystallinische, hygroskopische Masse, über 100° unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung wie die vorige.

Cyanwasserstoffjodhydrat, $CNH \cdot HJ$. Zuerst unter den Produkten der Einwirkung von Cyanjodid auf Phosphorwasserstoff beobachtet (138). Entsteht leicht beim Einleiten von Jodwasserstoff in wasserfreie Blausäure (138, 136). Ziemlich beständig, aus Alkohol in anscheinend rhomboedrischen Krystallen zu erhalten. Bei 300—400° ohne Schmelzung und ohne wesentliche Zersetzung sublimirend. Unlöslich in Aether. Die Lösung in kaltem Wasser zersetzt sich erst allmählich in Jodwasserstoff und ameisensaures Ammoniak.

Verbindungen der Blausäure mit Chloriden. Mit verschiedenen Chloriden addirt sich wasserfreie Blausäure direkt unter heftiger Reaction zu festen Verbindungen, die durch Wasser wieder zersetzt werden.

Dargestellt sind: $TiCl_4 \cdot 2CNH$. Schon unter 100° zu durchsichtigen, glänzenden Rhombenoctaedern sublimirbar, in Glühhitze Stickstofftitan und Kohlenstoff liefernd (139). — $SnCl_4 \cdot 2CNH$. Aeusserst leicht flüchtige, farblose, stark lichtbrechende Krystalle (140). — $SbCl_5 \cdot 3CNH$. Durchsichtige, zerfliessliche Prismen. Zwischen 70 und 100° unter partieller Zersetzung flüchtig (140). — $Fe_2Cl_6 \cdot 4CNH$. Zerfliessliche, rothbraune Schuppen, bei 100° schmelzend (140). — Borchloridcyanwasserstoff, feste, krystallinische Verbindung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braunen Flüssigkeit zersetzt (141).

Metallcyanide. Die Blausäure ist eine sehr schwache Säure. Sie entwickelt bei der Neutralisation von Natronlauge nur etwa ein Fünftel der Wärme,

welche bei Anwendung der Halogenwasserstoffsäuren frei wird (102, 143—145). Kohlensaure Salze werden von Blausäure nur dann zersetzt, wenn andere Basen zugegen sind, die mit den entstehenden Verbindungen Doppelcyanide bilden können (180). Aus den Cyaniden der Alkalien und alkalischen Erden, wird die Blausäure durch Kohlensäure ausgetrieben (164). Auch beim Verdampfen ihrer Lösungen, ja schon beim Durchleiten kalter, kohlensäurefreier Luft durch dieselben entweicht etwas Blausäure (151, 164). Durch Borsäure und durch Phenol wird das Cyankalium ebenfalls zersetzt (146). Die Cyanide der Schwermetalle, welche mit Ausnahme des Cyanquecksilbers alle unlöslich sind, verhalten sich gegen Säuren sehr verschieden. Während z. B. Cyanblei und Cyanzink schon durch kalte, verdünnte Mineralsäuren leicht zerlegt werden, sind andere Cyanide, wie die des Silbers, des Goldes, des Quecksilbers selbst gegen mässig concentrirte Sauerstoffsäuren sehr widerstandsfähig. Durch Salzsäure werden, wenigstens in Siedhitze, alle einfachen Cyanide zersetzt.

Die Alkalicyanide sind in trockenem Zustande selbst bei Glühhitze beständig. Die Cyanide der Schwermetalle zersetzen sich beim Erhitzen, indem, bei übrigens sehr verschiedener Temperatur, meistens Dicyan sich entwickelt und das Metall mit Paracyan gemengt oder verbunden zurückbleibt, oder indem (wie beim Cyaneisen) wesentlich Stickstoff entwickelt und Kohlenstoffmetall gebildet wird.

Mit Wasser auf 280° erhitzt liefern die Cyanide ameisensaures und kohlensaures Ammoniak neben Metalloxyd, resp. nur kohlensaures Ammoniak neben reducirtem Metall (147).

Fast alle in Wasser unlöslichen Metallcyanide werden durch Lösungen der Alkalicyanide zu Doppelcyaniden gelöst. Zu solchen Doppelcyaniden lösen sich auch die Oxyde und Sulfide mancher Metalle (Eisen, Zink u. a.), sowie unter Wasserstoffentwicklung diese Metalle selbst in den Alkalicyaniden auf.

Die Doppelcyanide zeigen stärkeren Säuren gegenüber ein sehr verschiedenes Verhalten. Aus manchen derselben wird Blausäure frei gemacht, soweit die Natur der betreffenden einfachen Cyanide und der angewandten Säure dies gestattet. So giebt Silbercyankalium, $(CN)_2AgK$, mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure Blausäure, salpetersaures Kalium und Cyansilber, während durch Salzsäure unter Bildung der beiden Chloride alles Cyan als Blausäure frei gemacht wird.

Andern Doppelcyaniden wird in der Kälte nur das Alkalimetall entzogen und ohne Freiwerden von Blausäure durch Wasserstoff ersetzt, so dass eine metallhaltige Säure entsteht, wie z. B. aus dem Cyaneisenkalium, $(CN)_{12}Fe_2K_8$, (dem gelben Blutlaugensalz), die »Ferrocyanwasserstoffsäure« $(CN)_{12}Fe_2H_8$. In den Doppelcyaniden der letzteren Art wurde zur Erklärung jener Verschiedenheit die Existenz metallhaltiger Radicale angenommen (GAY-LUSSAC, LIEBIG), während die übrigen als Additionsprodukte aus den betreffenden beiden einfachen Cyaniden aufgefasst wurden: Das Cyansilberkalium, $(CN)_2AgK$, galt als Doppelsalz $CNK + CNAg$, das Cyaneisenkalium, $(CN)_3FeK_2 (Fe = 28)$, aber als »Ferrocyankalium« $(C_3N_3Fe)K_2 = \overset{II}{Cfy}K_2$, ein zweites Cyaneisenkalium $(CN)_6Fe_2K_2$, das rothe Blutlaugensalz, als »Ferridcyankalium« $(C_6N_6Fe_2)K_3 = \overset{III}{Cfdy}K_3$. Aehnliche metallhaltige Radicale wie das Ferrocyan, Cfy, und das Ferridcyan, Cfdy, wurden auch in anderen Doppelcyaniden angenommen, wie sich dies zum Theil noch in der Nomenclatur ausspricht. (Kobaltidcyanmetalle, Chromidcyanmetalle.)

Diejenigen Doppelcyanide, aus welchen durch kalte, verdünnte Mineralsäuren

keine Blausäure frei gemacht wird, besitzen auch nicht die giftige Wirkung der letzteren.

Durch Erhitzen mit hinreichend concentrirter Schwefelsäure werden alle Doppelcyanide zersetzt, indem das an Alkalienmetall gebundene Cyan entweder ganz, oder zum Theil als Blausäure ausgetrieben, oder indem (bei höherer Temperatur und concentrirter Säure) aus beiden Cyaniden statt Blausäure Kohlenoxyd und Ammoniak gebildet werden.

In den schwer zersetzbaren Doppelcyaniden, wie den Blutlaugensalzen, wird das Schwermetall nicht durch die gewöhnlichen Reactionen angezeigt. Für die Analyse solcher Doppelcyanide zersetzt man sie meistens durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (148). Man kann die Zersetzung ebenfalls in fast allen Fällen, und zwar auch bei unlöslichen Cyaniden oder Doppelcyaniden durch Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd (149), oder durch Glühen mit unterschwefligsaurem Barium (150) bewirken.

Cyanammonium, $CN \cdot NH_4$, entsteht beim Ueberleiten von Ammonium über glühende Kohlen (10—13), sowie von Ammoniak mit Kohlenoxyd durch rothglühende Röhren oder über erhitzten Platinschwamm (10). Zur Darstellung erhitzt man getrocknetes Blutlaugensalz (3 Thle.) mit Salmiak (2 Thle.) im Wasserbad und fängt das Produkt in einer gut gekühlten Vorlage auf (152). — In Würfeln krystallisirbare, leicht lösliche Masse von alkalischer Reaction, höchst giftig, nach Ammoniak und Blausäure riechend und schon bei 36° unter der Erscheinung des Siedens sich dissociirend (152, 153). Bildungswärme (145). Das Salz zersetzt sich, namentlich im feuchten Zustande, sehr schnell zu einer braunen Masse.

Cyantetramethylammonium, $CN \cdot N(CH_3)_4$ (824, 858), farblose Krystallblätter, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. Zerfliesslich und sehr leicht zersetzlich.

Ueber Cyanide von Aethylcinchonidin, Aethylchinin und Aethylstrychnin vergl. (858).

Cyankalium, CNK, entsteht beim Verbrennen von Kalium in Dicyan oder in Blausäuredampf, sowie beim Schmelzen von kohlensaurem Kalium mit stickstoffhaltiger Kohle. Aus atmosphärischem Stickstoff (vergl.: Bildung der Cyanverbindungen) bildet es sich in oft sehr erheblicher Menge in den Eisenhohöfen (154—158).

Darstellung. Für die Gewinnung der ganz reinen Verbindung leitet man Blausäure in wässrige, oder wenn jene sich in fester Form ausscheiden soll, in alkoholische Kalilauge (1:3) (159). Nahezu reines Cyankalium erhält man auch durch Schmelzen entwässerten Blutlaugensalzes bei Luftabschluss und Ausziehen der Schmelze mit heissem 50proc. Weingeist (160): $(CN)_{12}Fe_2K_8 = 8CNK + 2FeC_2 + 2N_2$. —

Das gewöhnliche, cyansaures Kalium enthaltende Cyankalium des Handels wird durch Schmelzen von trocknem Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kalium gewonnen (161—163): $(CN)_{12}Fe_2K_8 + 2CO_3K_2 = 10CNK + 2CNOK + 2Fe + 2CO_2$. Das hierbei in grösserer Ausbeute krystallisirende Produkt kann im geschmolzenen Zustande grösstentheils von dem ausgeschiedenen Eisen abgegossen werden.

Das Cyankalium krystallisirt aus Alkohol, oder beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse in Würfeln oder Octaedern vom spec. Gew. 1·52. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfliesslich. In starkem Alkohol schwer löslich. Giftig wie Blausäure. Leicht schmelzbar; in starker Glühhitze unzersetzt flüchtig. In wässriger Lösung zersetzt es sich namentlich beim Erhitzen schnell zu ameisensaurem Kalium und Ammoniak, $CNK + 2H_2O = CHO_2K + NH_3$. An der Luft geschmolzen oxydirt es sich zu cyansaurem Kalium. Ebenso entzieht es anderen Körpern, mit denen es zusammengeschmolzen wird, leicht Sauerstoff, sowie auch Schwefel, findet daher vielfach als Reductionsmittel Anwendung. Schwefelsaure Alkalien reducirt es beim Schmelzen zu Sulfiden. Mit Salpeter oder chlorsaurem Kalium verpufft es heftig. Durch übermangansaures Kalium

wird es unter Bildung von Harnstoff, Kohlensäure, Salpetersäure, salpetriger Säure, Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt (105). Brechungsvermögen (167), Diffusionsgeschwindigkeit, Leitungsvermögen, Lösungswärme (168), Bildungswärme (145).

Technische Verwendung findet das Cyankalium namentlich zur Herstellung der Doppelcyanidlösungen, die zum galvanischen Versilbern und Vergolden dienen.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in kalte, concentrirte Cyankaliumlösung wurden krystallisirbare Verbindungen von der Zusammensetzung $CNK \cdot SO_2 \cdot H_2O$ und $CNK \cdot SO_3KH \cdot SO_2$ erhalten (169).

Cyannatrium, CNNa. Dem Cyankalium sehr ähnlich. Schwer krystallisirbar.

Cyanbarium, $(CN)_2Ba$. Durch Glühen von Ferrocyankaliumbarium dargestellt (170). Krystallisirbar, in Wasser nur mässig leicht löslich, aus der Luft rasch Kohlensäure anziehend. Es entsteht reichlich beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (7). Im Wasserdampfstrom auf 300° erhitzt, giebt es Stickstoff als Ammoniak ab. Es ist versucht worden auf diesem Wege fabrikmässig Ammoniak aus dem atmosphärischen Stickstoff zu gewinnen. —

Beim Einleiten von Blausäure in eine Lösung von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol scheidet sich als krystallinisches Pulver Methoxylbariumcyanid, $Ba(CN)(OCH_3) + CH_3 \cdot OH$, aus, welches bei 100° 1 Mol. Methylalkohol verliert und in stärkerer Hitze Bariumoxycyanid $(CN)_2Ba + BaO$ hinterlässt (171).

Cyanstrontium (170). Mit $4H_2O$ krystallisirbar (172).

Cyancalcium. In Würfeln krystallisirbar (170). Vergl. (172).

Cyanmagnesium. Löslich; durch Kohlensäure weniger leicht, als die vorhergehenden Cyanide zersetzlich (170).

Cyanzink, $(CN)_2Zn$. Durch Fällung von Zinksalzen mit Cyankalium, oder durch Einleiten von Blausäure in eine Lösung von essigsaurem Zink (173, 174) darstellbar. Unlöslich in Wasser und Alkohol, krystallinisch (172), leicht löslich in Alkalien und in Cyankalium. Aus der letzteren, Kaliumzinkcyanid enthaltenden Lösung wird das Zink durch Schwefelnatrium gefällt. (Trennung von Nickel 175, 176.) Das Cyanzink giebt erst in sehr starker Glühhitze Dicyan (16).

Lösliche Doppelcyanide des Zinks, $(CN)_2Zn \cdot 2CN \cdot NH_4$, (177). Rhombische Prismen. — $(CN)_2Zn \cdot 2CNK$, (178, 182). Grosse reguläre Octaeder. — $2(CN)_2Zn \cdot 2CNNa + 5H_2O$ (179). Erst bei 200° wasserfrei werdende, glänzende Blättchen. — $(CN)_2Zn \cdot (CN)_2Ba + 2H_2O$ (180). Grosse, an der Luft zersetzliche Krystalle. — Calciumzinkcyanid (181).

Cyanquecksilber, $(CN)_2Hg$. Zuerst von SCHEELE durch Kochen von gleichen Theilen Berlinerblau und Quecksilberoxyd mit Wasser dargestellt. Auch durch Kochen von Blutlaugensalz (1 Thl.), mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd (2 Thle.) und Wasser (8 Thle.) (184), am einfachsten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in etwas überschüssiger Blausäure zu gewinnen (SCHRADER) (187).

Einziges lösliches Cyanid eines Schwermetalls.

Eine niedrigere Cyanverbindung des Quecksilbers existirt nicht; auch beim Behandeln des Quecksilberoxyduls mit Blausäure entsteht neben metallischem Quecksilber nur das Cyanid.

Farblose, quadratische Prismen (185, 186). Wasserfrei. Spec. Gew. 4·0 (443). Bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 8 Thln. Wasser, in der Hitze viel reichlicher löslich. Fast unlöslich in Alkohol. Es zerfällt bei Glühhitze in Quecksilber, Dicyan und Paracyan (70, 42).

Seine Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Durch Schwefelwasserstoff wird sie leicht zersetzt, ebenso durch Salzsäure. (Doch wird in sehr verdünnter Lösung umgekehrt Quecksilberchlorid durch Blausäure zersetzt 188.) Andere Säuren wirken in der Kälte und in verdünntem Zustande nicht oder nur sehr

unvollständig zersetzend (189). Durch starkes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Cyanid zerstört.

Chlor erzeugt mit dem gelösten Cyanid Quecksilberchlorid und Chlorcyan (193, 190, 194), zuweilen unter heftiger Explosion (191). Brom und Jod wirken in entsprechender Weise.

Bildungswärme (145, 192), Lösungswärme (192). Das Quecksilbercyanid ist ein sehr starkes Gift.

Quecksilberoxycyanid, $(CN)_2Hg \cdot HgO$. Eine wässrige Lösung des Cyanids löst in der Wärme erhebliche Mengen von Quecksilberoxyd. Beim Erkalten krystallisirt das Oxycyanid in schwer löslichen, in der Hitze explodirenden kleinen Nadeln (195—197).

Doppelcyanide, $(CN)_2Hg \cdot 2CNK$. Leicht lösliche, luftbeständige Oktaeder (GMELIN) (198). Die Lösung giebt mit löslichen Zinksalzen, Bleisalzen u. s. w. Niederschläge von Doppelcyaniden des Quecksilbers mit den betreffenden Metallen. — $3(CN)_2Hg \cdot 2(CN)_2Cd$ (183). — $2HgO + (CN)_2Hg + 7CNAg$ (825). — $Hg(CN)_2 \cdot CN \cdot N(CH_3)_4$ (858).

Ausser mit anderen Cyaniden liefert das Cyanquecksilber auch mit den verschiedensten Chloriden, Bromiden, Jodiden und anderen unorganischen und organischen Salzen krystallisirbare Doppelverbindungen, so mit Salmiak (199, 200), mit Chlorkalium (GMELIN) (184, 198, 201), Chlornatrium (199, 200), Chlorbarium (199, 201), Chlorstrontium, Chlorcalcium, Chlormagnesium (199, 200), Zinkchlorid, Manganchlorür (200), Kobaltchlorür, Nickelchlorür (200, 201), Eisenchlorid (201), Quecksilberchlorid (200, 202, 203, 197), Zinnchlorid (200) und den Chloriden von Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium (204); — ferner mit Bromkalium (199, 205, 206), Bromnatrium, Brombarium, Bromstrontium (205), Bromcalcium (207), — mit Jodkalium (228, 205, 198, 208), Jodnatrium, Jodbarium, Jodstrontium (207), Jodcalcium (200), — mit chlorsaurem Kalium (200), — mit den salpetersauren Salzen von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Kupfer (209), mit salpetersaurem Silber (210, 198) und salpetersaurem Quecksilberoxydul (198), — mit unterschwefligsaurem Kalium (212), — mit chromsaurem Kalium (213—215) und chromsaurem Silber (215), — mit Blutlaugensalz (216), und den Rhodaniden von Kalium, Barium, Calcium, Magnesium (217, 218), — mit ameisensaurem Ammoniak (200), ameisensaurem Kalium (219) und essigsaurem Natrium (207).

Aus Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid wurden zwei isomere Verbindungen erhalten: ein weisses Salz, $Hg(CN)_2 + N(CH_3)_4J$, und ein gelbes, sehr schwer lösliches, $Hg(CN)J + N(CH_3)_4 \cdot CN$ (858).

Auch mit cyanwasserstoffsaurem Anilin, sowie mit Jodäthylchinin, Jodäthylcinchonidin und Jodäthylstrychnin bildet das Quecksilbercyanid Doppelverbindungen (858).

Cyanindium (220). Niederschlag; mit überschüssigem Cyankalium eine Lösung gebend, aus welcher beim Verdampfen alles Indium als Hydroxyd ausgeschieden wird.

Cyanblei. Bleisalze, auch Bleiessig, werden durch Blausäure nicht gefällt. Aus ammoniakalischem Bleiessig fällt Blausäure einen weissen Niederschlag $(CN)_2Pb \cdot 2PbO$ (221, vergl. 222). Ebenso entsteht in Lösungen von neutralen Bleisalzen durch Cyankalium ein Niederschlag, der im Ueberschuss des letzteren nicht löslich ist.

Cyanthallium. a) Thalliumcyanür CNTl (223). Eine concentrirte Thalliumoxydullösung wird mit überschüssiger starker Blausäure, dann mit viel Alkohol und Aether versetzt. Schwerer, amorpher, weisser Niederschlag, leicht löslich in Wasser, aus der heissen concentrirten Lösung in glänzenden Blättchen krystallisirend. Schon durch feuchte Kohlensäure wird die Verbindung leicht zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Entwicklung eines nicht brennbaren Gases und mit Hinterlassung von metallischem Thallium und einer schwarzen Substanz. — b) Thalliumcyanürcyanid, $(CN)_4Tl_2 \cdot = CNTl \cdot (CN)_3Tl$ (224). Eine Lösung von Thalliumoxyd in Blausäure wird im Vacuum verdunstet. Grosse, farblose, rhombische Tafeln, in Wasser leicht löslich, bei 125—130° unter stürmischer Entwicklung von Dicyan und Hinterlassung einer schwarzbraunen Masse schmelzend.

Nur das Thalliumcyanür bildet Doppelcyanide, die sich durch Auflösen der betreffenden Schwermetallcyanide in seiner Lösung gewinnen lassen (224), $CNTl \cdot CNAg$. — $2CNTl \cdot (CN)_2Zn$. — $2CNTl \cdot (CN)_2Hg$.

Cyantitan ist nur in Verbindung mit Stickstofftitan bekannt.

Cyanstickstofftitan, $CN_4Ti_5 = (CN)_2Ti \cdot 3Ti_3N_2$, entsteht beim Verschmelzen von titanhaltigen Eisenerzen in Hohöfen (225). Künstlich wird es erhalten bei heftigem Glühen von Blutlaugensalz mit Titandioxyd (225), beim Schmelzen von Cyankalium im Titanchloriddampf und beim Ueberleiten von Stickstoff über ein Gemenge von Kohle und Titandioxyd in Platinschmelzhitze (226).

Metallglänzende, kupferrothe Würfel oder Oktaeder. Spec. Gew. 5·28. In der Schmelzhitze des Rhodiums flüchtig. Von siedender Salpetersäure oder Schwefelsäure wird die Verbindung nicht angegriffen. Von flusssäurehaltiger Salpetersäure wird sie gelöst. Beim Erhitzen mit chlorsaurem Kalium oder den Oxyden von Quecksilber, Kupfer, Blei verbrennt sie mit Heftigkeit. Beim Glühen im Wasserdampf zersetzt sie sich nach der Gleichung: $CN_4Ti_5 + 10H_2O = CNH + 5TiO_2 + 3NH_3 + 5H_2$.

Cyanniob. Der vorigen Verbindung ähnliche Körper (Stickstoffniob mit Kohlenstoffniob?) sind beim Glühen von Niobpentoxyd mit Soda und Kohle bei Luftzutritt beobachtet worden (227).

Cyanchrom. Einfache Chromcyanide sind nicht genauer untersucht. — Doppelcyanide.

Kaliumchromcyanür (Chromocyankalium), $Cr_2(CN)_{12}K_8$. Durch Einwirkung von Cyankalium auf essigsaures Chromoxydul oder Chromchlorür u. s. w. erhalten (235). Lange, gestreifte, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich. Luftbeständig. (Vergl. 229, 234.) Durch Säuren leicht zersetzlich. Giebt mit Metallsalzen Niederschläge (235).

Kaliumchromcyanid (Chromidcyankalium), $Cr_2(CN)_{12}K_6$ (230). Durch Erhitzen von Cyankaliumlösung mit Chromalaun (231, 234), oder mit Kaliumchromchlorid (232) darstellbar. Hellgelbe, monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Durch verdünnte Säuren leicht zersetzlich. — $Cr_2(CN)_{12}(NH_4)_6$. Aehnliche, mit den vorigen isomere Krystalle (231). — Mit den meisten Metallsalzen giebt das Chromidcyankalium Niederschläge (230, 231, 233).

Cyanmangan (237). (Vergl. 179, 182, 236, 234.) Einfache Cyanide des Mangans sind nicht in reinem Zustande bekannt. Essigsaures Manganoxydul erzeugt in concentrirter Cyankaliumlösung zunächst einen sehr unbeständigen, hellgelben, beim Umschütteln wieder verschwindenden Niederschlag. Durch weiteren Zusatz von Mangansalz wird die Verbindung $Mn_2(CN)_{12}Mn_2K_4$ als voluminöse, grüne Fällung erhalten, die sich in überschüssigem Cyankalium zu Kaliummangancyanür, $Mn_2(CN)_{12}K_8$, auflöst. Letztere Verbindung bildet tiefblaue, quadratische Tafeln mit 6 Mol. Krystallwasser, das sie über Schwefelsäure verliert. Aus wenig Cyankaliumlösung lässt sie sich unverändert umkrystallisiren. Die fast farblose, wässrige Lösung setzt schon in der Kälte bald die obige grüne Verbindung ab. Frisch bereitet giebt sie mit den meisten Metallsalzen unlösliche, leicht veränderliche Niederschläge (237, 234). Aus dem so gefällten Bleisalz erhält man durch Schwefelwasserstoff die Manganocyanwasserstoffsäure, $Mn_2(CN)_{12}H_8$, welche aus der im Vacuum möglichst schnell concentrirten Lösung in farblosen, in Alkohol schwer löslichen, in Aether unlöslichen Krystallen ausgeschieden wird (234). Von löslichen, krystallisirbaren Salzen dieser Säure sind ausser dem Kaliummangancyanür dargestellt: $Mn_2(CN)_{12}Na_8 + 16H_2O$. Amethystrothe Oktaeder oder spiessige Nadeln, durch Verwitterung blau werdend. — $Mn_2(CN)_{12}Ca_4$. Durch Alkohol als blauer, krystallinischer Niederschlag fällbar. — $Mn_2(CN)_{12}Sr_4$ und $Mn_2(CN)_{12}Ba_4$. Blaue, wasserhaltige Krystalle (237, 234). — $Mn_2(CN)_{12}Ba_2K_4$ (234). — Die Manganocyanüre der meisten Schwermetalle bilden gefärbte Niederschläge (234). — Durch Jod wird aus der Lösung des Kaliummangancyanürs schon in der Kälte alles Mangan als Hydroxyd ausgeschieden. (Trennung des Mangans von Eisen 238).

Kaliummangancyanid, $Mn_2(CN)_{12}K_6$ (179, 237), bildet sich, wenn die mit Cyankaliumlösung benetzten blauen Krystalle des Kaliummangancyanürs an der Luft verweilen, sowie (neben Manganhydroxyd) wenn die wässrige Lösung des letzteren Salzes gekocht wird. Leicht lösliche, braunrothe Prismen, isomorph mit dem rothen Blutlaugensalz (179, 239). Durch längeres Kochen mit Wasser wird alles Mangan als Hydroxyd ausgeschieden (237).

Natriummangancyanid, $Mn_2(CN)_{12}Na_6$, krystallisirt mit $4H_2O$ in rothen Prismen, oder mit $8H_2O$ in Oktaedern, die im durchfallenden Licht blass violett, im auffallenden fast

schwarz erscheinen (237). — $Mn_2(CN)_{12}Ba_3$ und $Mn_2(CN)_{12}Ca_3$ bilden hellrothe, krystallinische Massen (237).

Durch Natriumamalgam werden diese Doppelcyanide des Mangancyanids in diejenigen des Mangancyanürs übergeführt (234).

Cyannickel, Nickelcyanür, $(CN)_2Ni$, oder $(CN)_4Ni_2$, wird aus Nickelsalzen durch Cyankalium, aus essigsaurem Nickel auch durch freie Blausäure als hell apfelgrüner, wasserhaltiger Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigem Cyankalium leicht zu Kaliumnickelcyanür löst. Erst gegen 200° wird es wasserfrei. In stärkerer Hitze verglimmt die braune, wasserfreie Verbindung unter Entwicklung von Dicyan und Stickstoff mit Hinterlassung von Nickel und Kohlenstoffnickel (240, 241).

Kaliumnickelcyanür, $(CN)_4NiK_2 + H_2O$ (240—242, 236). Rothgelbe, monokline Prismen. Spec. Gew. 1·875 bei 11° (243). Bei 100° wasserfrei, hellgelb.

$(CN)_4NiNa_2 + 3H_2O$ (240, 241). — $(CN)_4Ni(NH_4)_2$ (240). — $(CN)_4NiBa + 3H_2O$ (240, 339, 180). — $(CN)_4NiSr + xH_2O$ (239). — $(CN)_4NiCa + xH_2O$ (240) bilden gelbe bis gelbrothe Krystalle.

Bleinickelcyanür ist ein aus gelben Krystallen bestehender Niederschlag (240).

Aus den löslichen Doppelcyaniden des Nickels wird durch verdünnte Säuren Nickelcyanür gefällt. Quecksilberoxyd fällt Nickelcyanür und Nickeloxydul. Durch Chlor oder Brom wird Nickeloxyd ausgeschieden. (Trennung von Kobalt und Nickel (244—246).

Ein Nickelcyanid existirt nicht, und ebensowenig sind Doppelverbindungen eines solchen bekannt, welche den Kobaltidcyanverbindungen entsprechen würden.

Cyankobalt, Kobaltcyanür, $(CN)_2Co$ oder $(CN)_4Co_2$. Aus Kobaltsalzen durch Cyankalium, aus essigsaurem Kobalt, auch durch Blausäure fällbarer, fleischrother bis hell rothbrauner Niederschlag (240), $2H_2O$ enthaltend (247). In Cyankalium leicht löslich zu Kaliumkobaltcyanür, welches sich an der Luft (255), sowie beim Erhitzen seiner Lösung in Kaliumkobaltcyanid verwandelt, im letzteren Falle nach der Gleichung: $2(CN)_2Co + 8CNK + 2H_2O = Co_2(CN)_{12}K_6 + 2KOH + H_2$.

Die Doppelsalze des Kobaltcyanürs sind überhaupt, im Gegensatz zu denen des Cyanids, sehr unbeständig.

Kaliumkobaltcyanür, $Co_2(CN)_{12}K_8$. Durch Fällung der abgekühlten rothen Lösung des Kobaltcyanürs in wenig Cyankalium mittelst Alkohol in zerfliesslichen, amethystfarbenen Nadeln erhalten. Seine Lösung fällt Bleisalze orangegelb, Eisenoxydsalze violett, Barium- und Strontiumsalze gelb, Kobaltsalze grün. Aus dem Bleisalz kann durch Schwefelwasserstoff die höchst unbeständige, in absolutem Alkohol und Aether unlösliche Kobaltcyanwasserstoffsäure erhalten werden (248). —

Kaliumkobaltcyanid, Kobaltidcyankalium, $Co_2(CN)_{12}K_6$ (249, 247). Dem rothen Blutlaugensalz analoge und damit isomorphe (239) Verbindung. Darstellung: Die Lösung von Kobaltcyanür in überschüssigem Cyankalium wird in der Hitze zur Krystallisation verdampft (247). — Farblose oder schwach gelbliche, durchsichtige, flache, achseitige Säulen, rhombisch; in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Spec. Gew. 1·906. Durch starke Säuren wird aus der Verbindung nicht Blausäure, sondern Kobaltidcyanwasserstoffsäure frei gemacht.

Kobaltidcyanwasserstoffsäure, $Co_2(CN)_{12}H_6 (+ xH_2O)$. Durch Zerlegung des gefällten Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff, oder durch Eindampfen der Kaliumsalzlösung mit concentrirter Salpetersäure und Ausziehen des Rückstands mit Alkohol zu gewinnen (247). Farblose Nadeln von stark saurem Geschmack, bei 100° 1 Mol. Wasser zurückhaltend, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die Säure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder selbst rauchender Salpetersäure nicht zersetzt, wohl aber durch heisse concentrirte Schwefelsäure.

Ausser dem Kaliumsalz der Säure sind noch die folgenden Kobaltidcyanverbindungen dargestellt:

$Co_2(CN)_{12}(NH_4)_6 + H_2O$ (247). — $Co_2(CN)_{12}Na_6 + 4H_2O$ (247) (180). — $Co_2(CN)_{12}Na_2(NH_4)_4$ (180). — $Co_2(CN)_{12}[N(CH_3)_4]_6$ (858). — $Co_2(CN)_{12}Ba_3 + 22H_2O$ (247). — $Co_2(CN)_{12}Ba_2(NH_4)_2 + 2H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Ba_2K_2 + 22H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Ba_2Li_2 + 30H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Ba_3 + Ba(OH)_2$. — $Co_2(CN)_{12}Ba_3 + BaCl_2 + 16H_2O$ (180). —

$Co_2(CN)_{12}Sr_3 + 20H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Sr_2(NH_4)_2 + 20H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Sr_2K_2 + 18H_2O$ (180).

$Co_2(CN)_{12}Ca_2(NH_4)_2 + 20H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Ca_2K_2 + 18H_2O$ (180).

$Co_2(CN)_{12}Y_2 + 4H_2O$ (250). — $Co_2(CN)_{12}Tl_6$ (224). — $Co_2(CN)_{12}Pb_3 + 7H_2O$ (247, 251). — $Co_2(CN)_{12}Pb_3 + 6PbO + 3H_2O$ (247). — $Co_2(CN)_{12}Pb_3 + 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Pb_3 + (NO_3)_2Pb + 12H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Pb_2K_2 + 6H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Pb_2(NH_4)_2 + 6H_2O$ (251).

$Co_2(CN)_{12}Co_3 + 14H_2O$ ($12H_2O$) (247). — $Co_2(CN)_{12}Co_2 + 10NH_3 + 3H_2O$ (252, 254). — $Co_2(CN)_{12}Co_2 + 12NH_3 + H_2O$ (252).

$Co_2(CN)_{12}Ni_3 + 12H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Ni_3 + 4NH_3 + 7H_2O$ (247).

$Co_2(CN)_{12}Cr_2 + 10NH_3 + 3H_2O$ (233). — $Co_2(CN)_{12}Cr_2 + 12NH_3$ (254).

$Co_2(CN)_{12}Cu_3 + 7H_2O$. — $Co_2(CN)_{12}Cu_3 + 4NH_3 + 10H_2O$ (247).

$Co_2(CN)_{12}Ag_6$. — $Co_2(CN)_{12}Ag_6 + 2NH_3 + H_2O$ (247).

Ausserdem sind Phenylammoniumkobaltcyanid, Toluylammoniumkobaltcyanid und Doppelverbindungen derselben dargestellt worden (180).

Cyaneisen. Mit Eisenoxydulsalzen erzeugt Cyankalium einen gelbrothen bis braunrothen Niederschlag, der wesentlich aus Eisencyanür, $(CN)_2Fe$, oder $(CN)_4Fe_2$ besteht, aber stets kaliumhaltig ist (256), und, wenn das Eisensalz nicht sehr überschüssig bleibt, sich in seiner Zusammensetzung der Formel $(CN)_5Fe_2K$ nähert (257).

Aus Eisenoxydsalzlösungen wird durch Cyankalium überhaupt kein Cyanid, sondern unter Blausäureentwicklung Eisenhydroxyd gefällt (162).

Die Doppelcyanide des Eisens gehören zwei Reihen an, können nämlich theils als Doppelverbindungen des Eisencyanürs, theils als solche des unbekannten Eisencyanids betrachtet werden. Sie sind die zuerst und am vollständigsten untersuchten Typen schwer zersetzlicher Doppelcyanide. Von den betreffenden Kaliumverbindungen, dem Kaliumeisencyanür, $Fe_2(CN)_{12}K_8$, und dem Kaliumeisencyanid, $Fe_2(CN)_{12}K_6$, ist das erstere, das »gelbe Blutlaugensalz« das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der übrigen Doppelcyanide des Eisens, sowie der meisten Cyanverbindungen überhaupt. Durch Chlor, Brom oder Oxydationsmittel wird es in das Kaliumeisencyanid, das »rothe Blutlaugensalz« übergeführt. Kalte, concentrirte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure entziehen den Blutlaugensalzen und den übrigen löslichen Doppelcyaniden des Eisens nur das Alkalimetall, so dass die entsprechenden Wasserstoffverbindungen: Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe_2(CN)_{12}H_8$, und Ferridcyanwasserstoffsäure, $Fe_2(CN)_{12}H_6$, entstehen, als deren Salze die verschiedenen Doppelcyanide zu betrachten sind. (Kaliumeisencyanür = »Ferrocyankalium«, Kaliumeisencyanid = »Ferridcyankalium«.) Die Eisendoppelcyanide der Schwermetalle sind durchweg unlöslich, z. B. Zinkeisencyanür = »Ferrocyanzink«, Bleieisencyanid = »Ferridcyanblei«. Sie lassen sich durch Fällung der Blutlaugensalze mit den Salzen der betreffenden Metalle gewinnen, wobei also ebenfalls nur ein Austausch des Kaliums gegen das Schwermetall stattfindet.

Die Betrachtung der Zusammensetzung und der Zersetzungserscheinungen der Eisendoppelcyanide, sowie solcher analoger Verbindungen, welche ausser dem Eisen mehr als ein anderes Metall enthalten, führt zu der Annahme, dass in diesen Verbindungen viermal die dreiwerthige Tricyangruppe, C_3N_3, enthalten sei. ERLENMEYER (258) hat dementsprechend für die Ferrocyan- und die Ferridcyanwasserstoffsäure die folgenden Constitutionsformeln aufgestellt:

$$\begin{matrix} H_2(C_3N_3) \\ H_2(C_3N_3) \end{matrix}\!>\!Fe = Fe\!<\!\begin{matrix} (C_3N_3)H_2 \\ (C_3N_3)H_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H(C_3H_3) \\ H_2(C_3N_3) \end{matrix}\!>\!Fe - Fe\!<\!\begin{matrix} (C_3N_3)H_2 \\ (C_3N_3)H \end{matrix}$$

Ferrocyanwasserstoffsäure oder Ferroprussianwasserstoffsäure. — Ferridcyanwasserstoffsäure oder Ferriprussianwasserstoffsäure.

Vergl. hierzu (259). In den Ferrocyanverbindungen sind danach die Eisenatome wie in den Eisenoxydulsalzen, in den Ferridcyanverbindungen wie in den Eisenoxydsalzen mit einander verbunden. Dieser Auffassung entspricht die Thatsache, dass Ferrocyanverbindungen zu Ferridcyanverbindungen oxydirt und letztere zu ersteren reducirt werden können, wie Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen und umgekehrt.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe_2(CN)_{12}H_8$. Von PORRET 1814 entdeckt (260).

Darstellung: Zu einer gesättigten, luftfrei gekochten und fast wieder erkalteten Lösung von gelbem Blutlaugensalz fügt man etwas Aether und darauf überschüssige eisenfreie, concentrirte Salzsäure. Die Ferrocyanwasserstoffsäure scheidet sich als weisses Krystallmehl aus. Sie kann durch Fällung ihrer alkoholischen Lösung mittelst Aether und durch Waschen mit Salzsäure, darauf mit Aetheralkohol, gereinigt werden. Aus ihrer mit Aether überschichteten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich allmählich in grossen Krystallen aus (261—263, vergl. 264).

Weisses, krystallinisches Pulver oder schwach grünliche, durchsichtige Krystalle. Die Säure schmeckt und reagirt stark sauer; sie zersetzt kohlensaure, essigsaure, weinsaure und selbst oxalsaure Salze (261). In einer Wasserstoffatmosphäre hält sie sich selbst am Licht unverändert. Aus der Luft nimmt die Säure im trocknen wie im gelösten Zustande leicht Sauerstoff auf, wobei Blausäure entweicht und schliesslich Berlinerblau zurückbleibt (265). Beim Kochen mit Wasser spaltet sie sich in Blausäure und ein weisses, saures Eisenferrocyanid: $2Fe_2(CN)_{12}H_8 = 12CNH + Fe_2(CN)_{12}Fe_2H_4$ (265).

Von den theoretisch möglichen Metallsalzen der Ferrocyanwasserstoffsäure sind ausser diesem Eisenferrocyanid weder saure Salze, noch solche bekannt, welche ausser dem Eisen mehr als zwei andere Metalle enthielten. Mit organischen Basen hingegen liefert die Säure saure Salze, welche bei den tertiären und quaternären Stickstoffbasen der aromatischen Reihe schwer lösliche, krystallinische Niederschläge bilden (266—268).

Bildungs- und Neutralisationswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure (269):

Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium. Gelbes Blutlaugensalz, $Fe_2(CN)_{12}K_8 + 6H_2O$. Zuerst 1750 von MACQUER durch Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge dargestellt. Es entsteht ausserdem beim Schmelzen von Rhodankalium mit metallischem Eisen und bei der Einwirkung von Cyankalium nicht nur auf Eisencyanür, sondern auch auf metallisches Eisen (270), Eisenhydroxydul, kohlensaures Eisenoxydul, Schwefeleisen, Schwefeleisenkalium u. s. w. (271, 182). Die letztgenannten Prozesse werden für die Fabrikation des Blutlaugensalzes verwerthet.

$$Fe_2 + 12CNK + 4H_2O = Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4KOH + 2H_2$$

oder (bei Luftzutritt): $Fe_2 + 12CNK + 2H_2O + O_2 = Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4KOH$. —

$$Fe_2O_2 + 12CNK + 2H_2O = Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4KOH. —$$

$$Fe_2S_4K_2 + 13CNK = Fe_2(CN)_{12}K_8 + 3K_2S + CNSK.$$

Fabrikation: Pottasche wird in birnförmigen gusseisernen Gefässen oder im Flammofen in flachen, eisernen Schalen zum Schmelzen erhitzt, und in die fast weissglühende Schmelze nach und nach ein Gemenge von scharf getrockneten oder schon verkohlten thierischen Abfällen (Horn, Hufe, Klauen, Flechsen, Pferdehaare, Wollabfälle, Lederabfälle) mit Eisendreh- und Bohrspänen oder mit Hammerschlag eingetragen. — In der Schmelze kann sich noch nicht Blutlaugensalz, sondern nur Cyankalium bilden (271—273). Erst beim Auslaugen der erkalteten Schmelze mit Wasser wirkt das Cyankalium auf das Eisen und namentlich auf das aus dem Schwefel der thierischen Stoffe und der rohen Pottasche entstandene, in der Schmelze als $Fe_2S_4K_2$ enthaltene Schwefeleisen ein. Das aus der eingedampften Lauge erhaltene Rohsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Ueber Einzelheiten des Fabrikationsverfahrens und die Ausbeute

vergl. (273—277). — Vorgeschlagene andre Gewinnungsmethoden: Aus Cyanammonium (mittelst glühender Holzkohle aus kohlensaurem Ammoniak erzeugt) (278, 275). Aus Ammoniak (279). Aus atmosphärischem Stickstoff (7). Aus Rhodankalium (aus Schwefelammonium erzeugt) durch Schmelzen mit Eisen (280, 281, 284, 285). Direct aus Wollschweiss (282). Aus Calciumeisencyanür (gewonnen aus der LAMING'schen Mischung der Gasfabriken) (283). Als Nebenprodukt bei der Pottaschefabrikation nach dem LEBLANC'schen Prozess (286).

In der Technik wird das gelbe Blutlaugensalz namentlich zur Gewinnung des Berlinerblaus und des Cyankaliums benutzt. Es dient ferner zum oberflächlichen Härten des Eisens und ist ein Bestandtheil gewisser Sprengpulver (309, 310). In der chemischen Analyse wird es als Reagens, namentlich auf Eisenoxydsalze angewandt.

Eigenschaften: Citronengelbe Tafeln oder quadratische Pyramiden mit vorherrschender Endfläche (287). (Monoklin (288)?) Spec. Gew. 1·86 (286). Nicht giftig. Bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 4 Thln., bei 100° in 2 Thln. Wasser löslich. Unlöslich in Alkohol. Spec. Gew. der wässrigen Lösungen (289). Die Lösung setzt im Sonnenlicht allmählich Berlinerblau ab. Das Salz verliert bei 60—100° sein Krystallwasser. Die gelblich weisse wasserfreie Verbindung schmilzt nahe unter Glühhitze, wobei Stickstoff entweicht und ein Gemenge von Cyankalium und Kohlenstoffeisen zurückbleibt:

$$Fe_2(CN)_{12}K_8 = 8CNK + 2FeC_2 + 2N_2.$$

Beim Schmelzen mit Natrium entsteht leicht ein Gemenge von Cyankalium, Cyannatrium und metallischem Eisen (303). Elektrolyse des Blutlaugensalzes (105). Durch Chlor, Brom (290) und durch Oxydationsmittel wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung (291, 292), Braunstein (293), Eisenoxyd (304, 305), Bleisuperoxyd (294), Chromsäure (295), übermangansaures Kalium, Salpetersäure, theilweise auch durch Jod, (296) (vergl. 297, 298), wird das gelbe Blutlaugensalz in rothes übergeführt. Stärkere Salpetersäure bildet aus letzterem Nitroprussidwasserstoff, ganz concentrirte zersetzt die Blutlaugensalze unter Bildung von Stickstoff, Dicyan, Stickoxyd, Kohlensäure, Salpeter und Eisenoxyd.

Verdünnte Schwefelsäure macht in der Kälte Ferrocyanwasserstoffsäure frei; in der Wärme entwickelt sie Blausäure:

$2Fe_2(CN)_{12}K_8 + 6SO_4H_2 = 12CNH + Fe_2(CN)_{12}Fe_2K_4 + 6SO_4K_2$ (299, 300).

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht fast reines Kohlenoxyd (301, 302). Beim Kochen von Blutlaugensalz mit Salmiak verflüchtigt sich Cyanammonium (288). Ammoniakalische Silberlösung bildet Kaliumsilbercyanür unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd. Ebenso wird dem Blutlaugensalz durch Kochen mit Quecksilberoxyd oder dessen schwefelsaurem Salz alles Cyan entzogen, indem Quecksilbercyanid und Eisenhydroxyd, resp. schwefelsaures Eisenoxyd entsteht (306).

Volumetrische Bestimmung des Blutlaugensalzes (307, 308, 817).

Von Doppelverbindungen des Blutlaugensalzes sind beobachtet worden: $Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4NO_3Na + 4NO_3K$ (311), vergl. (288) und $Fe_2(CN)_{12}K_8 + 6(CN)_2Hg + 8H_2O$ (312, 313).

Ammoniumeisencyanür, $Fe_2(CN)_{12}(NH_4)_8 + 6H_2O$. Mit dem gelben Blutlaugensalz isomorphe, gelbe Prismen (314, 287, 315). Es bildet mit Salmiak (287) und mit Bromammonium (316) krystallisirbare, luftbeständige Doppelsalze: $Fe_2(CN)_{12}(NH_4)_8 + 4NH_4Cl + 6H_2O$ und $Fe_2(CN)_{12}(NH_4)_8 + 4NH_4Br + 6H_2O$.

Kaliumammoniumverbindungen: $Fe_2(CN)_{12}(NH_4)_2K_6 + 6H_2O$ (317). — $Fe_2(CN)_{12}(NH_4)_4K_4 + 6H_2O$ (293, 319, 320).

Rubidiumeisencyanür, $Fe_2(CN)_{12}Rb_8 + 4H_2O$ (321, 288).

Natriumeisencyanür, $Fe_2(CN)_{12}Na_8 + 24H_2O$ (314). Monokline (287), blassgelbe, an trockner Luft verwitternde Krystalle (322, 288). Aus der mit Alkohol bis zur Trübung versetzten heissen Lösung krystallisirt die Verbindung in langen Nadeln mit $18H_2O$ (323).

$Fe_2(CN)_{12}Na_6K_2 + 18H_2O$ (324). — $Fe_2(CN)_{12}Na_4K_4 + 16H_2O$ (319). — $Fe_2(CN)_{12}Na_2K_6 + 6H_2O$ (317).

$Fe_2(CN)_{12}Li_8$ ($+ 18H_2O$?) (288). Zerfliessliche Krystalle. — $Fe_2(CN)_{12}Li_4(NH_4)_4 + 6H_2O$ (325). — $Fe_2(CN)_{12}Li_4K_4 + 6H_2O$ (325).

$Fe_2(CN)_{12}Tl_8 + 4H_2O$ (333, 288). Aus kleinen, stark glänzenden, gelben, triklinen Krystallen bestehender Niederschlag.

$Fe_2(CN)_{12}Ca_4 + 24H_2O$ (326, 288). Sehr leicht lösliche, leicht verwitternde, trikline Krystalle. — $Fe_2(CN)_{12}Ca_2K_4 + 6H_2O$ (327, 328). — $Fe_2(CN)_{12}CaNa_6$ (325).

$Fe_2(CN)_{12}Sr_4 + 30H_2O$ (329, 288, 325). Sehr leicht lösliche, gelbe oder grünlichgelbe, monokline Krystalle. Auch mit $16H_2O$ beobachtet (288). — $Fe_2(CN)_{12}Sr_2K_4 + 6H_2O$ (325). — $Fe_2(CN)_{12}Sr_2Ca_2 + 20H_2O$ (325).

$Fe_2(CN)_{12}Ba_4 + 12H_2O$ (314, 288), hellgelber, aus kleinen, vierseitigen Prismen bestehender Niederschlag, bei 15° in 1000 Thln., bei 75° in 100 Thln. Wasser löslich. $Fe_2(CN)_{12}Ba_2K_4 + 6H_2O$ (327, 330, 287, 293). ($+ 10H_2O$) (325).

$Fe_2(CN)_{12}Mg_4 + 24H_2O$ (329, 331). Sternförmig gruppirte, leicht lösliche, blassgelbe, luftbeständige Nadeln. — Ueber zwei Ammoniak-Magnesiumeisencyanüre s. (332). $Fe_2(CN)_{12}Mg_2K_4$ (314).

$Fe_2(CN)_{12}Be_4 + 8Be(OH)_2 + 14H_2O$ (334), vergl. (335).

$Fe_2(CN)_{12}Zn_4 + 6H_2O$ (336). ($+ 8H_2O$) (337). Wird durch Ferrocyanwasserstoffsäure aus Zinksalzlösungen als weisser Niederschlag gefällt. Der mittelst Blutlaugensalz erzeugte Niederschlag ist kaliumhaltig (337). — $Fe_2(CN)_{12}Zn_4 + 6NH_3 + 2H_2O$ (338, 339).

$Fe_2(CN)_{12}Cd_2K_4 + 2H_2O$ (340), oder $[Fe_2(CN)_{12}]_2Cd_5K_5 + 11H_2O$? (337). Gelber Niederschlag, der durch Blutlaugensalz aus Cadmiumsalzen gefällt wird.

$Fe_2(CN)_{12}Pb_4 + 6H_2O$. Weisser, leicht kaliumfrei zu erhaltender Niederschlag (Berzelius) (337).

Mit löslichen Quecksilber-oxydul- oder -oxydsalzen giebt Blutlaugensalz weisse, nicht analysirte Niederschläge. — $Fe_2(CN)_{12}Hg_4 + 4NH_3 + 2H_2O$ (338).

$[Fe_2(CN)_{12}]_3(Al_2)_4 + xH_2O$ (341, 337).

$Fe_2(CN)_{12}Y_2K_2 + 4H_2O$ (250), vergl. (314). — $Fe_2(CN)_{12}Ce_2K_2 + 6H_2O$ (342). ($+ 8H_2O$) (337). — $[Fe_2(CN)_{12}]_3Ce_8 + 60H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}Er_2K_2 + 8H_2O$ (250). $Fe_2(CN)_{12}La_2K_2 + 8H_2O$ (346, 337). — $Fe_2(CN)_{12}Di_2K_2 + 8H_2O$ (346).

$Fe_2(CN)_{12}Sn_2 + 8H_2O$ und andere Ferrocyanide des Zinns s. (337) Kaliumzinneisencyanür (343).

$Fe_2(CN)_{12}(Sn_2)_2 + 8H_2O$ (337). Weisser Niederschlag. $Fe_2(CN)_{12}Sn_5 + 18\frac{1}{2}H_2O$ (?) (337), vergl. (344, 343).

$Fe_2(CN)_{12}Ti_7 + 25H_2O$ (?) (337). Brauner Niederschlag. Complicirte, Kalium und Titan enthaltende Fällungen s. (337, 343). — $Fe_2(CN)_{12}(VO)_4 + 22H_2O$ (343). — $[Fe_2(CN)_{12}]_2(VO)_5K_6 + 60H_2O$ (343). — $[Fe_2(CN)_{12}]_3VK_{18}$ (?) (337). — $[Fe_2(CN)_{12}]_3(NbO)_5K_9 + 10H_2O$ (343). — $Fe_2(CN)_{12}Nb_{16}K + 67H_2O$ (?) (337). — $Fe_2(CN)_{12}Nb_{24}K_4 + 78H_2O$ (?) (337).

$[Fe_2(CN)_{12}]_3Sb_8 + 50H_2O$ (343).

$Fe_2(CN)_{12}Bi_4 + 10H_2O$ (?) (337). — $[Fe_2(CN)_{12}]_5Bi_8$ (?) (347). — $Fe_2(CN)_{12}Bi_2K_2 + 14H_2O$ (343) ($+ 8H_2O$) (337).

$Fe_2(CN)_{15}Cr_3$ (?) (232), vergl. (231).

$Fe_2(CN)_{12}Mo_4 + 16H_2O$ und $+ 28H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}Mo_8 + 40H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}Mo_8K_4 + 40H_2O$ (337), vergl. (343).

$Fe_2(CN)_{12}W_4K_2 + 14H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}W_{10}K_4 + 40H_2O$ (337), vergl. (343).

$Fe_2(CN)_{12}U_2 + 20H_2O$ (337). — $[Fe_2(CN)_{12}]_2U_6K_4 + 12H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}(K_2 \cdot 3UO_2) + 6H_2O$ (343). — $[Fe_2(CN)_{12}]_2(K_6 \cdot 5UO_2) + 12H_2O$ (343).

$Fe_2(CN)_{12}Mn_4 + 14H_2O$ (337), vergl. (327). — $Fe_2(CN)_{12}Mn_2K_2$ (314), vergl. (337).

$Fe_2(CN)_{12}Co_4 + 14H_2O$ (337). — $[Fe_2(CN)_{12}]_2Co_7 + 22H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}Co_2K_4$

(337). — $[Fe_2(CN)_{12}]_2Co_5K_5 + 14H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}Co_4 + 24NH_3 + 18H_2O$ (348). — $Fe_2(CN)_{12}Co_4 + 16NH_3 + 20H_2O$ (348), vergl. (349). — $Fe_2(CN)_{12}Co_4 \cdot (NO_2)_4 + 20NH_3 + 14H_2O$ (252), vergl. (350).

$Fe_2(CN)_{12}Ni_4 + 28H_2O$ und $+ 22H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}Ni_4 + 20NH_3 + 8H_2O$ (351). — $Fe_2(CN)_{12}Ni_4 + 8NH_3 + 2H_2O$ (351). — $Fe_2(CN)_{12}Ni_4 + 4NH_3 + 8H_2O$ und $+ 18H_2O$ (349). — $Fe_2(CN)_{12}Ni_4 + 16NH_3 + 8H_2O$ (349). — $Fe_2(CN)_{12}Ni_4 + 24NH_3 + 18H_2O$ (349). — $Fe_2(CN)_{12}Ni_2K_4 + 6H_2O$ (337). — $Fe_2(CN)_{12}Ni_6K_4 + 13H_2O$ (337). $[Fe_2(CN)_{12}]_2Ni_7 + 47H_2O$ (337).

$Fe_2(CN)_{12}Cu_4$. Aus Kupfersalzen durch Blutlaugensalz, reiner durch Ferrocyanwasserstoffsäure zu erhaltender braunrother Niederschlag (304). Mit $14H_2O$ (352), $(18H_2O)$ (339), $(20H_2O)$ (337). Unter dem Namen »HATCHETT's Braun« als Malerfarbe benutzt, vergl. (324, 354—356). — $Fe_2(CN)_{12}Cu_2K_4 + 2H_2O$ (352, 357, 337). — $Fe_2(CN)_{12}Cu_3K_2 + 12H_2O$ (324). — $Fe_2(CN)_{12}Cu_4 + 8NH_3 + 2H_2O$ (338, 339). — $Fe_2(CN)_{12}Cu_4 + 16NH_3 + 2H_2O$ (339), vergl. (353). — $Fe_2(CN)_{12}Cu_2(NH_4)_4$ (357). — $Fe_2(CN)_{12}Cu_2Na_4$ (357).

$Fe_2(CN)_{12}(Cu_2)_4$. Aus salzsaurer Kupferchlorürlösung durch Blutlaugensalz erhaltener weisser Niederschlag, der an der Luft in das braunrothe Kupferferrocyanid übergeht (PROUST). — $Fe_2(CN)_{12}(Cu_2)_2K_4 + 3H_2O$ (357). — $Fe_2(CN)_{12}Cu_2K_6 + xH_2O$ (?) (337, 358, 359). — $Fe_2(CN)_{12}(Cu_2)_2Na_4$ (357).

$Fe_2(CN)_{12}Ag_8$ (360) $(+ 2H_2O)$ (337). Weisser, in Cyankalium löslicher Niederschlag, vergl. (361). — $Fe_2(CN)_{12}Ag_8 + 4NH_3 + 12H_2O$ (362, 363), vergl. (337).

$Fe_2(CN)_{12}Os_4$ (364).

Ferrocyaneisen u. s. w. s. unten (»Eisensalze der Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure).

Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure mit organischen Basen: $Fe_2(CN)_{12} \cdot 8N(CH_3)_4 + 20H_2O$ und $+ 26H_2O$ (365, 858). — $Fe_2(CN)_{12}H_4 \cdot 4N(CH_3)_4 + 4H_2O$. — $Fe_2(CN)_{12} \cdot 8NH(C_2H_5)_3$ (266). — Mit Basen der aromatischen Reihe: (266, 267). — Mit Alkaloiden: (s. d.).

Von Estern der Ferrocyanwasserstoffsäure ist nur die Aethylverbindung bekannt. Die Doppelverbindung $Fe_2(CN)_{12}(C_2H_5)_8 + 4C_2H_5Cl + 12H_2O$ scheidet sich in Krystallen aus einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung der Säure ab. Aus der alkoholischen Lösung dieser Krystalle fällt Aether den reinen Aethylester, $Fe_2(CN)_{12}(C_2H_5)_8 + 12H_2O$, in perlmutterglänzenden Schuppen (366).

Ferridcyanwasserstoffsäure, $Fe_2(CN)_{12}H_6$. Zuerst von GMELIN aus ihrem schwerlöslichen Bleisalz durch verdünnte Schwefelsäure gewonnen.

Darstellung. Eine kalt gesättigte Lösung von rothem Blutlaugensalz wird allmählich mit dem 2—3fachen Volumen höchst concentrirter Salzsäure versetzt, die ausgeschiedene Säure auf porösen Thonplatten im Vacuum schnell getrocknet (367).

Dünne, glänzende, braungrüne Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, an der Luft unter Blaufärbung und Entwicklung von Blausäure sich zersetzend (261).

Bildungs- und Neutralisationswärme (386).

Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium. Rothes Blutlaugensalz, $Fe_2(CN)_{12}K_6$. Zuerst von GMELIN dargestellt (371). Es bildet sich aus dem gelben Blutlaugensalz bei Einwirkung der Halogene und der verschiedensten Oxydationsmittel (290—296). Vergl. unter Ferrocyankalium. $Fe_2(CN)_{12}K_8 + Cl_2 = Fe_2(CN)_{12}K_6 + 2KCl$.

Darstellung. Eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz wird gerade so lange mit Chlorgas behandelt (371) oder mit Bromwasser versetzt (290), bis aus einer Probe durch Eisenchlorid kein Berlinerblau mehr gefällt wird (vergl. 261, 368, 372).

Auch durch Eintragen von Bleisuperoxyd in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz lässt sich das Salz darstellen. Die Umwandlung geschieht vollständig, wenn man das dabei freiwerdende Alkali durch eine Säure neutralisirt (385).

— Fabrikmässig wird das Salz auch durch Einwirkung von Chlorgas auf das feste, fast entwässerte gelbe Blutlaugensalz dargestellt.

Es findet Anwendung in der Färberei und Druckerei. In der chemischen Analyse dient es zur Erkennung der Eisenoxydulsalze (Fällung von TURNBULL's Blau), auch wird es mitunter als Oxydationsmittel für organische Substanzen benutzt.

Dunkelrothe, wasserfreie Prismen des rhombischen Systems (369, 239). Spec. Gew. 1·8—1·85.

Bei 10° in 2·73 Thln., bei 100° in 1·29 Thln. Wasser löslich (370). Spec. Gew. der Lösungen (289). Unlöslich in Alkohol.

Durch Einwirkung des Lichts (aber nicht des gelben Lichts) wird das gelöste Salz zu gelbem Blutlaugensalz reducirt (373, vergl. 374). Dieselbe Umwandlung wird bewirkt durch Schwefelwasserstoff (304), Schwefelalkalien (375), unterschwefligsaure Salze (377, vergl. 313), Jodwasserstoff (376), reducirtes Silber (378), durch Zinn, Eisen, Wismuth u. s. w., in Siedhitze durch Eisenoxydulsalze, (305), in alkalischer Lösung (entgegengesetzt der in saurer Lösung verlaufenden Reaction) auch durch Wasserstoffsuperoxyd (292).

Das Ferridcyankalium ist, namentlich in alkalischer Lösung, ein starkes Oxydationsmittel. Es oxydirt organische Substanzen wie Alkohol, Oxalsäure, Zucker, Stärke, Papier (370), Indigo (379). Stickoxyd wird zu Salpetersäure, Phosphor zu Phosphorsäure und selbst Schwefel allmählich zu Schwefelsäure oxydirt (370). Aus Ammoniak wird unter Bildung von Ferrocyankalium Stickstoff entwickelt (380, 324).

Durch Einwirkung von Chlor auf Ferridcyankalium entsteht Berlinergrün; schliesslich wird unter Entwicklung von Blausäure, Chlorcyan u. s. w. alles Kalium in Chlorid übergeführt. Brom wirkt ebenso. Stickstoffdioxyd bildet Nitroprussidwasserstoff (381).

Volumetrische Bestimmung (s. 370, 375, 376, 382).

Mit Jodkalium bildet das rothe Blutlaugensalz eine krystallisirbare, aber sehr unbeständige Verbindung. $Fe_2CN_{12}K_6 + 2KJ$ (383, 382, 297, vergl. 384).

Ammoniumeisencyanid, $Fe_2(CN)_{12}(NH_4)_6 + 6H_2O$ (331, 387). Luftbeständige, rubinrothe Krystalle. — $Fe_2(CN)_{12}K_2(NH_4)_4$ (388).

$Fe_2(CN)_{12}Na_6 + 2H_2O$ (331, 322) zerfliessliche, rubinrothe, vierseitige Säulen. — $Fe_2(CN)_{12}K_2Na_4$ (322, 389). — $Fe_2(CN)_{12}K_3Na_3$ (390). — $Fe_2(CN)_{12}K_4Na_2$ (?) (391). $Fe_2(CN)_{12}Ca_3 + 12H_2O$(?) (326, 331), feine rothe, zerfliessliche Nadeln. — $Fe_2(CN)_{12}Ca_2K_2$ (327).

$Fe_2(CN)_{12}Ba_3 + 20H_2O$ (392). — $Fe_2(CN)_{12}Ba_2K_2 + 6H_2O$ (331).

$Fe_2(CN)_{12}Mg_3$ (331). Rothbraune, nicht krystallisirbare, leicht lösliche Masse. — $Fe_2(CN)_{12}Mg_2K_2$ (324).

Ferridcyanberyllium. Mikroskopische, olivengrüne Prismen (335).

Mit Zink- und Cadmium-salzen giebt Ferridcyankalium gelbe, in Ammoniak leicht lösliche Niederschläge.

$Fe_2(CN)_{12}Cd_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (393). — $Fe_2(CN)_{12}Cd_3 + 4NH_3 + 2H_2O$ (393).

$Fe_2(CN)_{12}Pb_3$ (394). Kleine, schwer lösliche, dunkel braunrothe Krystalle ($+ 4H_2O$) (392), ($+ 16H_2O$) (395), vergl. (378). $Fe_2(CN)_{12}Pb_3 + 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$ (392). — $Fe_2(CN)_{12}Pb_3 + (NO_3)_2Pb + 12H_2O$ (392). — $Fe_2(CN)_{12}Pb_2(NH_4)_2 + 6H_2O$ (392). — $Fe_2(CN)_{12}Pb_2K_2 + 6H_2O$ (392), ($+ 3H_2O$) (393).

$Fe_2(CN)_{12}Ce_2 + 8H_2O$ (342). — $[Fe_2(CN)_{12}]_3Bi_6$ (?) (347).

Zinnoxydulsalze geben mit rothem Blutlaugensalz einen weissen Niederschlag: $[Fe_2(CN)_{12}]_2Sn_9 + 25H_2O$ (?) (337).

$Fe_2(CN)_{15}Cr_3$ (?) (232). — $Fe_2(CN)_{12}Cr_2 + 10NH_3 + 3H_2O$ (396).

Ferridcyanmangan. Graubrauner, flockiger Niederschlag. Ferridcyannickel. Gelbgrüner Niederschlag. — $Fe_2(CN)_{12}Ni_3 + 4NH_3 + H_2O$ (351).

Ferridcyankobalt. Rothbrauner Niederschlag. — $Fe_2(CN)_{12}Co_3 + 4NH_3 + 6H_2O$

(254). — $Fe_2(CN)_{12}Co_2 + 10NH_3 + 3H_2O$ (252). — $Fe_2(CN)_{12}Co_2 + 12NH_3 + H_2O$ (252, 254).

Ferridcyankupfer. Nur als kaliumhaltiger, grünlich gelbbrauner Niederschlag bekannt, der am Licht zu rothbraunem Ferrocyankupfer reducirt wird.

Ferridcyansilber, $Fe_2(CN)_{12}Ag_6$. Orangegelber Niederschlag. — $Fe_2(CN)_{12}Ag_6 + 3NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (362).

Salze der Ferridcyanwasserstoffsäure mit organischen Basen: $Fe_2(CN)_{12} \cdot 6N(CH_3)_4 + 6H_2O$ (398). — $Fe_2(CN)_{12} \cdot 6N(C_2H_5)_4 + 8H_2O$ (398). — Mit Basen der aromatischen Reihe: (267). Mit Alkaloiden: (s. d.).

Ester sind noch nicht in reinem Zustande dargestellt, vergl. (366).

Eisensalze der Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure. Die Eisensalze dieser Säuren wurden früher als einfache Eisencyanide aufgefasst und werden z. Th. noch jetzt dementsprechend als »Eisencyanürcyanid u. s. w. bezeichnet:

$$Fe_2(CN)_{12}(\overset{IV}{Fe_2})_2 = 6Fe(CN)_2.$$

$$[Fe_2(CN)_{12}]_2(\overset{IV}{Fe_2})_3 = 2Fe_5(CN)_{12}, \text{ (Turnbull's Blau).}$$

$$[Fe_2(CN)_{12}]_3(\overset{VI}{Fe_2})_4 = 2Fe_7(CN)_{18}, \text{ (Berliner Blau).}$$

Von diesen Verbindungen war das Berlinerblau die erste überhaupt bekannte Cyanverbindung. Der Name »Berlinerblau« wurde später vielfach auf alle blauen Farbstoffe ausgedehnt, die man aus löslichen Salzen der Ferrocyan- oder Ferridcyanwasserstoffsäure durch Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalze erhalten kann. Im specielleren Sinne bezeichnet er jetzt jene Verbindung von der empirischen Formel, $Fe_7(CN)_{18}$, d. h. das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Ferroferrocyanid, $Fe_2(CN)_{12}(\overset{IV}{Fe_2})_2$. (Eisenoxydulsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure). Es wird in reinem Zustande durch Kochen von Ferrocyanwasserstoff mit Wasser bei Luftabschluss erhalten (399): $3[Fe_2(CN)_{12}H_8] = Fe_2(CN)_{12}(\overset{IV}{Fe_2})_2 + 24CNH$. Die Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Ammoniumeisencyanür, bei der Behandlung von Berlinerblau mit Schwefelwasserstoff und beim Fällen von Eisenoxydulsalzen durch Ferrocyanwasserstoff. Hingegen ist der aus Eisenoxydulsalzen durch gelbes Blutlaugensalz erhaltene Niederschlag stets kaliumhaltig. — Weisser, amorpher Niederschlag, der sich bei Luftzutritt schnell blau färbt: $3[Fe_2(CN)_{12}(\overset{IV}{Fe_2})_2] + 3O_2 + 6H_2O = 2Fe_2(OH)_6 + [Fe_2(CN)_{12}]_3(\overset{VI}{Fe_2})_4$ (?) (258).

Berlinerblau, Ferriferrocyanid, $[Fe_2(CN)_{12}]_3(\overset{VI}{Fe_2})_4. = Fe_7(CN)_{18}$. Von Diesbach in Berlin 1704 durch Zufall entdeckt. Woodward gab 1724 zuerst eine bestimmte Vorschrift, nach welcher eingetrocknetes Blut mit kohlensaurem Kalium calcinirt und die Lösung der Schmelze mit Eisenvitriol und Alaun gefällt wurde. — Die reine Verbindung kann durch Fällung von Eisenoxydsalzen durch unzureichendes gelbes Blutlaugensalz, besser durch Ferrocyanwasserstoffsäure, erhalten werden: $3Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4Fe_2Cl_6 = [Fe_2(CN)_{12}]_3(\overset{VI}{Fe_2})_4 + 24KCl$.

Auf diesem Wege wird die im Handel als »Pariser Blau« bezeichnete reinste Sorte des Farbstoffs aus Blutlaugensalz und salpetersaurem Eisenoxyd bereitet. — Die Fabrikation des gewöhnlichen Berlinerblaus geschieht meistens in der Weise, dass Eisenvitriol, gewöhnlich unter Zusatz von Alaun, durch gelbes Blutlaugensalz gefällt und der hellblaue Niederschlag (wesentlich kaliumhaltiges Ferroferrocyanid) durch den atmosphärischen Sauerstoff oder durch andre Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor, Eisenoxydsalze u. s. w. bis zu rein dunkelblauer Färbung oxydirt wird.

Die Zusammensetzung des nach der zweiten Methode aus Eisenoxydulsalz,

oder auch einem Gemisch von Oxydul- und Oxydsalz bereiteten gewöhnlichen Berlinerblaus ist nicht constant. Es hängt von der Menge des einwirkenden Oxydationsmittel ab, ob sich das eigentliche Berlinerblau (von der empirischen Formel $Fe_7(CN)_{18}$) bildet (305), also z. B.: $3Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4Fe_2Cl_4 + 4Cl_2 = [Fe_2(CN)_{12}]_3(\overset{VI}{Fe_2})_4 + 24KCl$, oder ob ein andres Blau von der empirischen Formel, $Fe_5(CN)_{12}$ entsteht, welches mit dem aus Eisenoxydulsalzen durch rothes Blutlaugensalz gefällten »TURNBULL's Blau« identisch ist, z. B.: $2Fe_2(CN)_{12}K_8 + 3Fe_2Cl_4 + 2Cl_2 = [Fe_2(CN)_{12}]_2(\overset{IV}{Fe_2})_3 + 16KCl$.

Das reine Berlinerblau ist ein völlig amorpher, tiefblauer Niederschlag. Nach dem Trocknen bildet es eine schwarzblaue Masse von muschligem, kupferglänzenden Bruch. Es enthält Wasser, dessen Menge je nach der Art der Darstellung und des Trocknens variirt, und welches erst bei 250° unter theilweiser Zersetzung der Verbindung vollständig entweicht. (Vergl. 305, 265, 400.) Bei weiterem Erhitzen an der Luft verglimmt das Berlinerblau unter Hinterlassung von Eisenoxyd.

Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in concentrirter Salzsäure wurde das Berlinerblau in kleinen, kupferglänzenden Krystallen erhalten (406). In Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren ist es unlöslich. Dagegen wird es von Oxalsäurelösung mit blauer und von neutralem weinsaurem Ammoniak mit violetter Farbe gelöst. (Blaue und violette Tinte). Aus der Lösung in Oxalsäure wird im Sonnenlicht alles Blau wieder abgeschieden (401). Festes Berlinerblau, im Vacuum dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird unter Entwicklung von Dicyan oder von Blausäure entfärbt. Sauerstoff stellt dann unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxyd die blaue Farbe wieder her (402). Durch Kalilauge wird das Berlinerblau leicht zersetzt, wobei Eisenhydroxyd und gelbes Blutlaugensalz entstehen. In entsprechender Weise wirken auch Ammoniak, kohlensaures Kalium und Schwefelkalium.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser entstehen Eisenhydroxyd und Cyanquecksilber. Durch Schwefelwasserstoff, sowie durch Digestion mit metallischem Eisen oder Zink kann das Berlinerblau zu weissem Ferroferrocyanid reducirt werden.

Das Berlinerblau findet praktische Anwendung als Malerfarbe, namentlich als Leimfarbe, ferner zum Färben von Geweben und von Papier. Beim Färben von Wolle, Baumwolle und Seide pflegt man es erst auf der Faser selbst zu erzeugen. Grossentheils ist es übrigens vom Ultramarin und von den Anilinfarbstoffen verdrängt worden.

Ammoniakalisches Berlinerblau, $Fe_{14}(CN)_{36} + 12NH_3 + 18H_2O$. Wenn eine ammoniakalische Lösung von Eisenchlorür in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz eingetragen wird, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich feucht an der Luft schnell in ein Gemenge dieser blauen Verbindung mit Eisenhydroxyd verwandelt. Letzteres kann durch weinsaures Ammoniak ausgezogen werden, worin die blaue Verbindung unlöslich ist. Sie ist beständiger, als das Berlinerblau, wird z. B. von Ammoniak und von Quecksilberoxyd nur schwierig angegriffen. Selbst bei 160° verliert sie kaum Spuren von Ammoniak (403).

TURNBULL's Blau, Ferroferricyanid, $[Fe_2(CN)_{12}]_2(\overset{IV}{Fe_2})_3$. Dem Berlinerblau ähnlicher Niederschlag, der (stets etwas kaliumhaltig) aus Eisenoxydulsalzen durch rothes Blutlaugensalz, reiner wohl durch freie Ferridcyanwasserstoffsäure, erhalten wird. Dieselbe Verbindung kann auch bei beschränkter Oxydation des weissen Ferroferrocyanids (somit bei dem gewöhnlichen Verfahren der Fabrikation von

Berlinerblau) entstehen (305). Durch weitere Oxydation, z. B. schon beim Verweilen der frisch gefällten Verbindung an der Luft, wird sie in Berlinerblau übergeführt (304, 305). Sie ist, wie das letztere, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, löslich in Oxalsäure. Lufttrocken enthält sie etwa 28 $\frac{0}{0}$ Wasser (304). Mit Kalilauge liefert sie rothes Blutlaugensalz und Eisenhydroxyduloxyd.

Lösliches Berlinerblau, Ferrokaliumferricyanid, $Fe_2(CN)_{12}Fe_2K_2$. Wird eine Eisenoxydsalzlösung allmählich in eine überschüssig bleibende Lösung von gelbem Blutlaugensalz eingetragen, so resultirt zunächst eine klare, blaue Flüssigkeit, dann ein flockiger, blauer Niederschlag, der sich, so lange noch erhebliche Mengen von Salzen zugegen sind, mit Wasser auswaschen lässt, von da an aber sich in dem Waschwasser mit blauer Farbe löst. Der möglichst ausgewaschene Niederschlag kann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, ohne seine Löslichkeit einzubüssen, er verliert sie aber bei 100° (405). Dasselbe »lösliche Berlinerblau« entsteht, wenn in gleicher Weise Eisenoxydulsalze in rothes Blutlaugensalz eingetragen werden (305). Darstellung (404, 405). Die Verbindung wird ausser durch Salze auch durch Mineralsäuren, sowie durch Alkohol aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Der in Wasser löslichen Verbindung haften stets noch Alkalisalze an, durch welche eben die Löslichkeit bedingt wird. Werden sie durch Waschen mit Alkohol völlig entfernt, so wird das »lösliche Berlinerblau« auch in reinem Wasser unlöslich (305). Allem Anschein nach ist die so gereinigte Verbindung identisch mit der als »WILLIAMSON's Blau« bezeichneten unlöslichen, blauen Substanz, welche beim Erhitzen des Ferrokaliumferrocyanids, $Fe_2(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2}K_4$, mit verdünnter Salpetersäure (1:20) neben Salpeter und Stickoxyd entsteht (304).

Selbst die bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz ist wasserhaltig. Vergl. (304, 305, 405). Aus der (etwas Alkalisalz enthaltenden) wässrigen Lösung des löslichen Berlinerblaus wird durch Eisenoxydsalze Berlinerblau, durch Eisenoxydulsalze TURNBULL's Blau gefällt (305). Lösliche Salze andrer Schwermetalle erzeugen ebenfalls blaue, unlösliche Niederschläge. Vergl. (337). Alkalien, kohlensaure Alkalien oder Ammoniak fällen Eisenhydroxyd unter Bildung der entsprechenden Ferrocyanide. Beim Digeriren des löslichen Berlinerblaus mit gelbem Blutlaugensalz entstehen rothes Blutlaugensalz und Ferrokaliumferrocyanid: $Fe_2(CN)_{12}K_8 + Fe_2(CN)_{12}Fe_2K_2 = Fe_2(CN)_{12}K_6 + Fe_2(CN)_{12}Fe_2K_4$.

Ferroammoniumferricyanid, $Fe_2(CN)_{12}Fe_2(NH_4)_2 + 3H_2O$. Diese dem löslichen Berlinerblau entsprechende und in analoger Weise darstellbare Verbindung ist beständiger, als das lösliche Kaliblau, lässt sich unzersetzt trocknen und wird aus seiner Lösung durch Alkohol nicht gefällt (337).

Berliner Grün, PELOUZE's Grün, $Fe_3(CN)_8 + 4H_2O$ (407), oder $Fe_{26}(CN)_{72} = [\overset{VI}{Fe_2}(CN)_{12}]_6(\overset{VI}{Fe_2})_4(\overset{IV}{Fe_2})_3 + XH_2O$? (258). Scheidet sich als leichtes, grünes Pulver ab, wenn eine Lösung von gelbem oder rothem Blutlaugensalz mit überschüssigem Chlor behandelt und dann erhitzt wird (407). Es entsteht auch, wenn eins der Blutlaugensalze lange Zeit mit Säuren in Berühruug bleibt (407), oder wenn man lösliches Berlinerblau mit Salpetersäure kocht (304). An der Luft färbt es sich allmählich blau. Mit Alkalien behandelt liefert es Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz.

Ferrokaliumferrocyanid, $\overset{IV}{Fe_2}(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2}K_4$, ist der weisse oder grünlich weisse Körper, der neben schwefelsaurem Kalium bei der Destillation der Blausäure aus gelbem Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure als Rückstand bleibt (304): $2Fe_2(CN)_{12}K_8 + 6SO_4H_2 = 12CNH + 6SO_4K_2 + Fe_2(CN)_{12}Fe_2K_4$.

Dieselbe Verbindung bildet sich beim Kochen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit neutralem oder saurem schwefelsauren Kalium (300). Sie ist vermuthlich neben wechselnden Mengen von Ferroferrocyanid in dem weissen Niederschlag enthalten, den gelbes Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen liefert. Vergl. indess (300). Weisses, unlösliches, aus mikroskopischen, quadratischen Krystallen bestehendes, an der Luft schnell blau werdendes Pulver. Oxydationsmittel verwandeln es in lösliches Berlinerblau.

Durch Kochen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit schwefelsaurem Natrium oder schwefelsaurem Ammoniak werden analoge, ähnliche Verbindungen erhalten (300).

Superferridcyankalium, $Fe_2(CN)_{12}K_4$, wird erhalten durch Behandlung von rothem Blutlaugensalz mit Jod (409) oder mit Chlorsäure (410), oder am zweckmässigsten mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure (408). Die Verbindung wird durch Alkohol als schwarzvioletter Niederschlag gefällt und durch wiederholte Fällung gereinigt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, hygroskopisch, sehr unbeständig, riecht nach Dicyan. Selbst im Dunkeln färbt sie sich bald grünlich schwarz, worauf sie von Wasser nicht mehr mit violetter, sondern mit grüner Farbe gelöst wird. Beim Kochen mit Wasser giebt sie Eisenhydroxyd und rothes Blutlaugensalz. Durch Schwefelammonium wird sie sofort gefällt. Salpetrige Säure oder Salpetersäure bilden Nitroprussidkalium. Die meisten Metallsalze geben Niederschläge, von denen der durch Eisenoxydulsalze erzeugte bläulich grün ist.

Die Constitution der dem Berlinerblau verwandten Cyaneisenverbindungen veranschaulicht sich, wenn man in die Formeln der Ferrocyan- und der Ferridcyanwasserstoffsäure (s. oben) die vierwerthige oder die sechswerthige Gruppe Fe_2 für Wasserstoffatome einsetzt. Da auf diese Weise meistens mehrere Reste jener Säuren mit einander verbunden werden müssen, so resultirt häufig eine sehr hohe Moleculargrösse. Als Beispiele mögen die folgenden Formeln dienen:

```
           Fe ———————— Fe
          /  =        =  \
K — C3N3  C3N3    C3N3  C3N3 — K
          \  /        \  /
           Fe ════════ Fe
```

Lösliches Berlinerblau.

```
           Fe ════════════════════ Fe
          /  \                    /  \
K — C3N3  C3N3 — K     K — C3N3  C3N3 — K
          \  /                    \  /
           Fe ════════════════════ Fe
```

Ferrokaliumferrocyanid (Blausäurerückstand)

```
      Fe ———————— Fe
     /  =        =  \
C3N3  C3N3    C3N3  C3N3
|    \  /      \  /    |
|     Fe ══════ Fe     |
Fe ═════════════════════ Fe
|     Fe ══════ Fe     |
|    /  \      /  \    |
C3N3  C3N3    C3N3  C3N3
     \  =        =  /
      Fe ———————— Fe
```

Turnbull's Blau.

Wie die Formeln zeigen, kann man in diesen Verbindungen die zweiwerthige, resp. die vierwerthige Gruppe $Fe_4(CN)_{12}$ annehmen. In dem eigentlichen Berlinerblau $Fe_{14}(CN)_{36}$ sind dann drei solche zweiwerthige Gruppen durch $\overset{VI}{Fe_2}$ mit einander verbunden, sowie in Turnbull's Blau zwei derartige Gruppen durch $\overset{IV}{Fe_2}$ mit einander verknüpft sind.

Nitroprussidverbindungen. Von Playfair 1849 entdeckte Verbindungen, die sich von einer Säure, $C_5N_6FeOH_2$, der Nitroprussidwasserstoffsäure, ableiten (411). Sie entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz, von Stickoxyd auf Ferrocyanwasserstoffsäure (411), von Stickstoffdioxyd (412) oder salpetriger Säure (413) auf rothes Blutlaugensalz, von salpetrigsaurem Kalium auf den aus Eisenvitriol und Cyankalium entstehenden Niederschlag (257), sowie bei Einwirkung von Cyankalium oder Cyanquecksilber auf die Nitrosulfurete des Eisens (415).

Die Constitution ist nicht festgestellt. (Vergl. 416, 257).

Nitroprussidwasserstoffsäure, $C_5N_6FeOH_2 + H_2O$. Aus ihrem Silber-

oder ihrem Bariumsalz zu gewinnen. Zerfliessliche, dunkelrothe Krystalle, deren stark sauer reagirende Lösung sich in Siedhitze zersetzt (411).

Nitroprussidnatrium, $C_5N_6FeONa_2 + 2H_2O$ (417). Das gewöhnliche Ausgangsmaterial für die Gewinnung der übrigen Nitroprusside.

Darstellung. 4 Thle. Blutlaugensalz werden mit $2\frac{3}{4}$ Thln. käuflicher Salpetersäure und ebensoviel Wasser im Wasserbad erwärmt, bis Eisenoxydulsalze nicht mehr einen blauen, sondern einen schmutzig grünen Niederschlag erzeugen. Nach möglichst vollständigem Auskrystallisiren des Salpeters, zweckmässig unter Zusatz von Alkohol, neutralisirt man mit kohlensaurem Natrium und lässt verdunsten (418). Vergl. (419, 416, 367).

Luftbeständige, rubinrothe Krystalle, die auch bei 100° kein Wasser abgeben (411, 420). Bei 16° in $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von Berlinerblau langsam im Dunkeln, schnell im Sonnenlicht (421) oder in Siedhitze. Auch hei der Elektrolyse entsteht Berlinerblau (105, 416). Alkalien scheiden namentlich beim Kochen unter Stickstoffentwicklung rasch Eisenhydroxyd aus, worauf sich salpetrigsaures Salz und Ferrocyanid in Lösung befinden. In alkalischer Lösung wirkt das Nitroprussidnatrium als kräftiges Oxydationsmittel (257). Durch Schwefelwasserstoff werden aus seiner Lösung unter Bildung von Ferrocyannatrium langsam Schwefel und Berlinerblau gefällt. Natriumamalgam färbt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Nitroprussidnatriums rein gelb. Es entsteht eine durch Alkohol fällbare, aber äusserst leicht unter Entwicklung von Ammoniak, Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Ferrocyannatrium zersetzliche Verbindung (416).

Durch Zink oder Zinn und Salzsäure wird das Nitroprussidnatrium nicht angegriffen. Gegen Oxydationsmittel ist dasselbe ziemlich beständig. Von übermangansaurem Kalium wird es nur in alkalischer Lösung oxydirt. Es entstehen salpetersaure Salze und Ferridcyanverbindungen (416). Von Chlor wird das Salz erst in der Hitze oder im Sonnenlicht rasch angegriffen (422), von Brom erst über 100° (416). Durch concentrirte Schwefelsäure wird es leicht zerstört.

Mit löslichen Metallsulfiden oder mit Schwefelammonium giebt das Nitroprussidnatrium, wie alle löslichen Nitroprusside, eine äusserst intensive purpurviolette Färbung. Die Flüssigkeit wird aber bald missfarbig und scheidet Eisenhydroxyd und Schwefel aus, worauf sie salpetrigsaures Natrium, Rhodan- und Ferrocyannatrium enthält. Bei Anwendung alkoholischer Lösungen fällt die färbende Verbindung in öligen Tropfen nieder, die sich beim Eintrocknen selbst im Vacuum zu einem grünen Pulver zersetzen (411).

Man benutzt das Nitroprussidnatrium als Reagens auf lösliche Sulfide oder in alkalischer Lösung auf Schwefelwasserstoff oder endlich seine mit Schwefelwasserstoff versetzte Lösung zur Constatirung alkalischer Reaction (423). Vergl. (424).

Nitroprussidammonium, $C_5N_6FeO(NH_4)_2$. Leicht zersetzlich, nur schwierig in rhombischen Prismen krystallisirend (411).

Nitroprussidkalium, $C_5N_6FeOK_2 + 2H_2O$ (411, 425). Dunkelrothe, bei 16° in gleichen Theilen Wasser lösliche, monokline Krystalle. Aus der weingeistigen Lösung fällt Kalilauge eine gelbe Verbindung.

Nitroprussidbarium, $C_5N_6FeOBa + 3H_2O$. Dunkelrothe, leicht lösliche, quadratische Krystalle.

Nitroprussidcalcium, $C_5N_6FeOCa + 4H_2O$. Leicht löslich und sehr zersetzlich.

Nitroprussidzink, C_5N_6FeOZn. Blass röthlicher Niederschlag.

Nitroprussideisen. Durch Eisenvitriol zu erhaltender lachsfarbiger Niederschlag. (Eisenoxydsalze werden durch Nitroprussidnatrium nicht gefällt).

Nitroprussidkupfer, $C_5N_6FeOCu + 2H_2O$. Grünlicher, am Licht schiefergrau werdender Niederschlag.

Nitroprussidsilber, $C_5N_6FeOAg_2$. Fleischfarbener Niederschlag.

Kobaltsalze werden durch Nitroprussidnatrium fleischfarbig, Nickelsalze schmutzig weiss gefällt. Mit Blei-, Zinn- und Quecksilberoxydsalzen entstehen keine Niederschläge (411).

Ueber Alkaloid-Nitroprusside s. (426).

Cyankupfer. Kupfercyanid, $Cu(CN)_2$, ist anscheinend der gelbe, sehr unbeständige Niederschlag, der durch Fällung löslicher Kupfersalze mit Cyankalium erhalten wird. Er zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dicyan und Kupfercyanürcyanid (214), vergl. (427).

Von seinen Doppelcyaniden wurde die Verbindung $Cu(CN)_2 + 2Cd(CN)_2$ beschrieben (183).

Kupfercyanür, $Cu_2(CN)_2$, wird durch Fällung einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür oder einer mit schwefliger Säure versetzten Lösung von schwefelsaurem Kupfer durch Cyankalium als weisser, käsiger Niederschlag gewonnen (Berzelius, Proust). Es entsteht auch durch Einwirkung von Blausäure auf frisch gefälltes Kupferhydroxydul (214). Man erhält es in stark glänzenden monoklinen Krystallen (428), wenn man eine Lösung von Wasserstoffkupfercyanür, wie sie beim Behandeln von in Wasser suspendirtem Bleikupfercyanür mit der geeigneten Menge Schwefelwasserstoff erhalten wird, freiwillig verdunsten lässt (429). — Fast unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Ammoniak und Ammoniaksalzen (430), aus der salzsauren Lösung durch Wasser wieder fällbar, nicht durch verdünnte Schwefelsäure, wohl aber durch concentrirte Salpetersäure zersetzbar. In Alkalicyaniden löst es sich zu Doppelcyaniden, aus denen es durch Salzsäure wieder abgeschieden wird.

$Cu_2(CN)_2 + 2CN(NH_4)$ (431). — $Cu_2(CN)_2 + CN(NH_4)$ (432). $Cu_2(CN)_2 + CNK + H_2O$ (433). Monokline Prismen, unlöslich in Wasser, aber löslich in der Lösung der folgenden Verbindung. — $Cu_2(CN)_2 + 6CNK$ (241, 434). Leicht lösliche, farblose, rhomboëderähnliche, monokline Krystalle. —

$Cu_2(CN)_2 + 2CNK$ (241) — $3Cu_2(CN)_2 + 4CNK$ (435).

Die löslichen Kaliumkupfercyanüre geben mit den Schwermetallsalzen Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt aus ihrer Lösung kein Schwefelkupfer (Trennung des Kupfers vom Cadmium).

Natriumkupfercyanür. Luftbeständige Nadeln (436). $Cu_2(CN)_2 + Ba(CN)_2 + H_2O$ (436, 180) — $Cu_2(CN)_2 + 2Cd(CN)_2$ (183).

Kupfercyanürcyanid, $Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 5H_2O$, entsteht bei der freiwilligen Zersetzung des Cyanids, sowie durch Fällung von Kupfersalzen mit Kaliumkupfercyanür (473). Grüne, glänzende Krystallkörner, die schon bei 100° unter Abgabe von Dicyan und Wasser in das Cyanür übergehen.

$Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + H_2O$ und $Cu(CN)_2 + 2Cu_2(CN)_2 + H_2O$. — Vergl. (431, 427).

Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Ammoniak: $Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (431). — $Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 4NH_3$ (431). — $Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 6NH_3$ (431). — $Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 3NH_3$ (438). — $Cu(CN)_2 + 2Cu_2(CN)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ (439, 440). — $Cu(CN)_2 + 2Cu_2(CN)_2 + 4NH_3$ (440). — $Cu(CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 6NH_3$ (441), vergl. (339).

Cyansilber, AgCN. Weisser, käsiger, auch in verdünnten Säuren unlöslicher, aber in Ammoniak löslicher Niederschlag, der dem Chlorsilber sehr ähnlich ist, sich aber am Licht nicht färbt und mit Salzsäure Blausäure entwickelt. Auch durch Schwefelwasserstoff, durch Schwefelchlorür (442), sowie durch Kochen mit löslichen Chloriden wird er zersetzt. Bildungswärme: (188). Spec. Gew. 3·988 (443). Beim Erhitzen entstehen Dicyan und Paracyansilber (71, 16). Von Cyanalkalien wird das Cyansilber leicht zu den betreffenden Doppelcyaniden gelöst. Die Lösung in Cyankalium wird zur galvanischen Versilberung benutzt.

Cyansilberammoniak, $AgCN \cdot NH_3$, lässt sich durch Erhitzen von Cyansilber mit Ammoniak erhalten. Gypsähnliche, monokline Tafeln, die an der Luft leicht Ammoniak verlieren (444, 361).

Doppelcyanide des Silbers: $AgCN + KCN$ (77, 445—447). Reguläre Oktaeder, bei 20° in 4 Thln. Wasser, in 25 Thln. 85 proc. Weingeist löslich (447). Säuren scheiden Cyansilber ab. Schwefelwasserstoff fällt Schwefelsilber, wenn die Lösung nicht viel überschüssiges Cyankalium enthält (448). — $AgCN + NaCN$. Blättrige Krystalle (447). — $3AgCN + 2KCN + NaCN$. Kurze, rhomboïdale Prismen (447).

— $AgCN + TlCN$. Leicht lösliche Krystalle (224).

$AgCN + N(CH_3)_4 \cdot CN$. Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 208° (uncorrig.) schmelzend (824, 858).

Mit den Schwermetallsalzen giebt das Kaliumsilbercyanid Niederschläge der betreffenden Doppelcyanide.

$2AgCN + Hg(CN)_2 + SO_4Hg + H_2O$ (198). — $2AgCN + NO_3Ag$ (210) oder $AgCN + 2NO_3Ag$? (825).

Cyangold. Bekannt sind das Goldcyanür, $AuCN$ mit zahlreichen Doppelcyanüren, und die Auricyanwasserstoffsäure, $Au(CN)_4H$ mit ihren Salzen, die als Doppelcyanide des im isolirten Zustande nicht bekannten Goldcyanids, $Au(CN)_3$, zu betrachten sind.

Goldcyanür, $AuCN$, wird erhalten durch Erwärmen von Kaliumgoldcyanür mit Salzsäure Verdampfen und Waschen des Rückstands mit Wasser. Es entsteht auch, wenn Kaliumgoldcyanid mit Salzsäure, oder wenn Goldhydroxyd mit Blausäure erwärmt wird (17). Citronengelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Beim Glühen liefert es Gold und Dicyan. Von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es selbst bei erheblicher Concentration und in Siedhitze nicht angegriffen, auch von Königswasser nur sehr langsam zersetzt. Schwefelwasserstoff wirkt nicht ein; Ammoniumsulfhydrat giebt allmählich eine farblose Lösung, aus welcher Säuren Schwefelgold fällen. Von heisser Kalilauge wird das Goldcyanür in metallisches Gold und lösliches Kaliumgoldcyanür übergeführt. Von unterschwefligsauren Alkalien, sowie von heissem Ammoniak wird es leicht gelöst. Aus der letzteren Lösung scheidet sich beim Erkalten Cyangoldammoniak in grauen Blättchen ab. Die Alkalicyanide lösen das Goldcyanür leicht zu Doppelcyanüren: $AuCN + NH_4CN$ (17, 449). — $AuCN + KCN$ wird beim Auflösen von Goldcyanür, Goldoxydul, fein vertheiltem Gold (450, 451) oder am zweckmässigsten von Knallgold (17) in Cyankaliumlösung erhalten. Farblose, durchsichtige, rhombische Octaeder. Leicht löslich in Wasser, (vergl. 17, 360), wenig in Alkohol, garnicht in Aether. Durch Säuren, ebenso durch Quecksilberchlorid, wird erst beim Erwärmen Goldcyanür gefällt. Die Lösung des Kaliumgoldcyanürs dient zum galvanischen Vergolden.

$AuCN + NaCN$. — $2AuCN + Ba(CN)_2 + 2H_2O$ — $2AuCN + Sr(CN)_2 + 3H_2O$. — $2AuCN + Ca(CN)_2 + 3H_2O$. — $2AuCN + Zn(CN)_2$. — $2AuCN + Cd(CN)_2$ — $2AuCN + Co(CN)_2$ (449).

Wird Jod in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür eingetragen, so scheidet sich bei genügender Sättigung ein Additionsprodukt, $AuCN + KCN + J_2$, in dunkelbraunvioletten Krystallnadeln ab. Durch Einwirkung von Brom oder Chlor entstehen daraus die analogen Verbindungen $AuCN + KCN + Br_2$ und $AuCN + KCN + Cl_2$ (452). Aehnliche Additionsprodukte wurden aus den übrigen Golddoppelcyanüren dargestellt (449). Sie können sämmtlich als Salze von Auricyanwasserstoffsäuren betrachtet werden, in denen zwei Cyangruppen durch Halogenatome vertreten sind: $Au[(CN)_2J_2]K$ u. s. w.

Auricyanwasserstoffsäure, $Au(CN)_4H + 3H_2O$ (453, 449), ist die leicht lösliche Verbindung, welche von Himly (17) durch Fällung von Kaliumgoldcyanid mit salpetersaurem Silber und Zerlegen des Niederschlags mit unzureichender kalter Salzsäure gewonnen und für Goldcyanid, $Au(CN)_3 + 3H_2O$, gehalten wurde. — Grosse, farblose, luftbeständige Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schon bei 50° schmelzend, in höherer Temperatur Blausäure und Goldcyanür, endlich Dicyan und Gold liefernd. Auch beim Erwärmen der Lösung scheidet sich Goldcyanür aus.

$Au(CN)_4 \cdot NH_4 + H_2O = Au(CN)_3 + NH_4(CN) + H_2O$ (17).

$Au(CN)_4K + 1\frac{1}{2}H_2O$, entsteht beim Eintragen von ganz neutralem Goldchlorid in eine warme, concentrirte Lösung von Cyankalium (17, 449). Farblose Tafeln, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sie verlieren erst bei 200° alles Wasser und zerfallen dann in Kaliumgoldcyanür und Dicyan.

$Au(CN)_4Ag$. Gelblicher, käsiger Niederschlag aus Kaliumgoldcyanid und salpetersaurem Silber; unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak (17) $[Au(CN)_4]_2Co + 9H_2O$ (449).

Cyanplatin. Platincyanür, $Pt(CN)_2$, wird durch Erhitzen von Ammoniumplatincyanür auf 300° in schwefelgelben Pseudomorphosen nach jenem Salz erhalten (454). Es bildet sich auch beim Glühen von Platincyanquecksilber oder einem Gemenge von Quecksilberchlorid und Platincyankalium (455, 456), beim Erwärmen von Platincyankalium mit starker Schwefelsäure (457), beim Fällen einer neutralen Lösung von Platinchlorür mit Cyanquecksilber (458) und neben anderen Produkten beim Kochen von Platincyanwasserstoff mit Salpetersäure (454). Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Frisch gefällt löslich in Ammoniak. Von den Alkalicyaniden wird es leicht zu den betreffenden Doppelcyaniden gelöst, die als Salze der Platincyanwasserstoffsäure $Pt(CN)_4H_2$ zu betrachten sind.

Platincyanwasserstoffsäure, $Pt(CN_4)H_2$. Die Salze dieser Säure wurden von GMELIN entdeckt. Sie sind im krystallisirten Zustande meistens durch einen schönen Dichroïsmus ausgezeichnet. Die unlöslichen gewinnt man aus dem Platincyankalium durch Fällen mit den Metallsalzen, die löslichen aus dem Platincyanbarium durch Umsetzung mittelst der betreffenden Sulfate.

Die freie Platincyanwasserstoffsäure, aus ihrem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff (456) oder aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure (459) gewonnen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt entweder mit $5H_2O$ in schön zinnoberrothen Prismen mit blauem Flächenschiller oder in wasserreicheren gelbgrünen, metallglänzenden Krystallen oder endlich in blauschwarzen, ebenfalls wasserhaltigen Nadeln. Die Krystalle sind zerfliesslich. Bei 100° werden sie gelb; über 140° erhitzt, zerfallen sie in Blausäure und Platincyanür. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze.

Platincyanammonium, $Pt(CN)_4(NH_4)_2$ (456, 457, 454). Farblose, durchsichtige Nadeln mit $1H_2O$ oder gelbe dünne Prismen mit $2H_2O$, beide mit lebhaft blauem Reflex. Sehr leicht löslich. Das weisse Salz geht an der Luft in das gelbe über (454).

Platincyanhydroxylammonium, $Pt(CN)_4(NH_4O)_2 + 2H_2O$ (460). Zerfliessliche, dunkel orangegelbe Prismen mit blauem Reflex. Das Salz giebt mit dem Ammoniaksalz die Doppelverbindung $Pt(CN)_4(NH_4)(NH_4O) + 3\frac{1}{2}H_2O$ in gelben Prismen mit zeisiggrünem Reflex (460).

Platincyankalium, $Pt(CN)_4K_2 + 3H_2O$. Das Salz wird gewonnen durch schwaches Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz (GMELIN), durch Erhitzen von Cyankalium mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid (MEILLET) oder besser mit Platinchlorür oder durch Erwärmen von Platinsalmiak mit Cyankalium und etwas Aetzkali: (461). Es bildet sich unter Wasserstoffentwicklung auch beim Kochen von Platinschwamm mit concentrirter Cyankaliumlösung (462). (In der Kälte wird Platinschwamm gar nicht gelöst) (497). Blassgelbe, rhombische Prismen mit blauem Flächenschiller (464, 465). Spec. Gew. 2·4548 bei 16° (463).

Platincyannatrium, $Pt(CN)_4Na_2 + 3H_2O$ (454, 466). Es bildet mit dem Kaliumsalz die Doppelverbindung $Pt(CN)_4NaK + 3H_2O$ (461). — Platincyanlithium, Rhombisch (469). Platincyanlithiumhydroxylamin, $Pt(CN)_4Li(NH_4O) + 3H_2O$ (460). — Platincyanrubidium (467) — Platincyanbarium, $Pt(CN)_4Ba + 4H_2O$. Darstellung: 3 Thle. kohlensaures Barium und 2 Thle. Platinchlorür werden in 10 Thln. Wasser suspendirt, worauf man in die fast zum Sieden erhitzte Lösung Blausäure einleitet (459). Das Platinchlorür kann auch durch Platinchlorid ersetzt werden: $PtCl_4 + 3CO_3Ba + 4CNH = Pt(CN)_4Ba + 2BaCl_2 + 2H_2O + 3CO_2 + O$ (468), vergl. (466, 454). Monokline Krystalle vom spec. Gew. 3·054

(369). In der Richtung der Hauptachse betrachtet zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb mit violettblauem Schiller. Bei 16° in 33 Thln. Wasser löslich.

Doppelverbindungen: $Pt(CN)_4Ba + Pt(CN)_4K_2$ (461). — $Pt(CN)_4Ba + Pt(CN)_4Rb_2$ (467). —

Platincyanstrontium, $Pt(CN)_4Sr + 5H_2O$ (454).

Platincyancalcium, $Pt(CN)_4Ca + 5H_2O$ (466, 455) — $Pt(CN)_4Ca + Pt(CN)_4K_2$ (461).

Platincyanmagnesium, $Pt(CN)_4Mg + 7H_2O$ (456, 466, 454, 459, 471). Krystallisirt aus Wasser in rothen quadratischen Prismen, deren Seitenflächen lebhaft grün schillern, während die Endflächen blauen oder purpurvioletten Reflex zeigen (470). Schon bei etwa 40° verliert das Salz Wasser und wird gelb. Dieses wasserärmere Salz erhält man in schönen, vierseitigen, citronengelben Tafeln beim Verdunsten einer weingeistigen Lösung des Platincyanmagnesiums über Schwefelsäure. Es enthält $5H_2O$ (471). Ueber 100° wird das Salz farblos; bei 150° bleibt ein farbloses Salz mit $2H_2O$ zurück, welches aus absolutem Alkohol in Nadeln krystallisirt. Es wird erst bei 200—230° ganz wasserfrei und färbt sich dabei orangegelb (471). Ueber die Fluorescenz des Platincyanmagnesium s. (471, 472).

Doppelverbindungen: $Pt(CN)_4Mg + Pt(CN)_4(NH_4)_2 + 6H_2O$ (467). — $Pt(CN)_4Mg + Pt(CN)_4K_2 + 7H_2O$ (473, 474).

Platincyanzinkammoniak, $Pt(CN)_4Zn + 2NH_3 + H_2O$, wird aus Platincyankalium und einer ammoniakalischen Chlorzinklösung in grossen farblosen Krystallen erhalten (457). — Platincyancadmium, $Pt(CN)_4Cd$ (461). — $Pt(CN)_4Cd + 2NH_3 + H_2O$ (461).

Platincyanyttrium, $[Pt(CN)_4]_3Y_2 + 21H_2O$ (250).

Platincyancer, $[Pt(CN)_4]_3Ce_2 + 18H_2O$ (477, 478, 342).

Platincyanerbium, $[Pt(CN)_4]_3Er_2 + 21H_2O$ (250).

Platincyanlanthan, $[Pt(CN)_4]_3La_2 + 18H_2O$ (477, 346).

Platincyanthorium, $[Pt(CN)_4]_2Th + 16H_2O$ (481).

Platincyandidym, $[Pt(CN)_4]_3Di_2 + 18H_2O$ (482).

Platincyanthallium, $Pt(CN)_4Tl_2$. Farblose rhombische Krystalle (479, 480). Giebt mit kohlensaurem Thallium die Doppelverbindung $Pt(CN)_4Tl_2 + CO_3Tl_2$. Rechtwinklige Prismen, im durchfallenden Licht carmoisinroth, im auffallenden bronzegrün (479, 480).

Platincyanblei, $Pt(CN)_4Pb + xH_2O$, gelblich weisser Niederschlag (461). — Platincyannickelammoniak, $Pt(CN)_4Ni + 2NH_3 + H_2O$ (457). — Platincyankobaltammoniak, $Pt(CN)_4Co + 2NH_3$ (457). — Platincyankupfer, $Pt(CN)_4Cu + xH_2O$ (456, 454). Voluminöser, blaugrüner oder gelbgrüner Niederschlag, der durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure nicht zersetzt wird. Platincyankupferammoniak, $Pt(CN)_4Cu + 2NH_3 + H_2O$ (457) und $Pt(CN)_4Cu + 4NH_2 + H_2O$ (?) (456).

Platincyanquecksilber, $Pt(CN)_4Hg$, wird aus Platincyankalium durch Quecksilberchlorid als weisser Niederschlag gefällt (454). — Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt das Kaliumsalz einen zunächst weissen, mit überschüssigem Quecksilbersalz gelb, grün, zuletzt schon blau werdenden Niederschlag (Reaction auf lösliche Platincyanmetalle).

Platincyansilber, $Pt(CN)_4Ag_2$, weisser Niederschlag.

Platincyansilberammoniak, $Pt(CN)_4Ag_2 + 2NH_3$ (457). Fast farblose Krystallschuppen, nur in ammoniakalischem Wasser löslich. — Platincyanplatinammoniak (»Platincyan-Diplatosammonium«), $Pt(CN)_4Pt + 4NH_3$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, aus Platincyankalium und ammoniakalischer Platinchlorürlösung entstehend. Die Verbindung bildet sich auch beim Fällen der letzteren Lösung mit Cyankalium, sowie beim Einleiten von Dicyan in eine Lösung von Diplatosamin (483, 484). Mit salpetersaurem Silber liefert sie Platincyansilber und salpetersaures Diplatosamin. Sie ist nach BUCKTON nur isomer mit der Verbindung $Pt(CN)_2 + NH_3$, welche sich bei der Digestion von Platosammoniumchlorid mit überschüssigem Cyansilber bildet, in Wasser und Ammoniak leichter löslich ist, als die vorhergehende Verbindung, und daraus in blassgelben Nadeln krystallisirt (484).

Methylaminsalz, $Pt(CN)_4(NH_3 \cdot CH_3)_2$ (485).

Aethylaminsalz, $Pt(CN)_4(NH_3 \cdot C_2H_5)_2$ (460).

Diäthylaminsalz, $Pt(CN)_4[NH_2 \cdot (C_2H_5)_2]_2$ (460).

Triäthylaminsalz, $Pt(CN)_4[NH \cdot (C_2H_5)_3]_2$ (460).

Ueber die Salze von Anilin, Paratoluidin, α-Naphtylamin s. (460). Ueber Salze von Alkaloiden vergl. SCHWARZENBACH, Viertelj. Pharm. 6, pag. 422; DELFS, Zeitschrift analyt. Chem. 3, pag. 152.

Aethylester der Platincyanwasserstoffsäure, $Pt(CN)_4(C_2H_5)_2 + 2H_2O$ (486). Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Der Ester scheidet sich beim Erkalten als voluminöse, aus morgenrothen, rhombischen Nadeln bestehende Masse aus. Durch Wasser, sowie durch Erhitzen auf 100° wird er in Säure und Alkohol gespalten, während er, plötzlich einer höheren Temperatur ausgesetzt, in Platincyanür, Wasser und Propionitril zerfällt.

Halogenadditionsprodukte der Platindoppelcyanüre (473, 487). Von Chlor, Brom und Jod, besonders leicht von dem letzteren, können sich je zwei Atome zu einem Molecul eines Platindoppelcyanürs direkt addiren, so dass Verbindungen von der Art des »Perchlorplatincyankaliums«, $Pt(CN)_4Cl_2K_2$, entstehen. In den Jodverbindungen dieser Art wird bei Behandlung mit Chlor oder Brom das Jod durch diese Elemente ersetzt. Aus den halogenhaltigen Salzen lassen sich die betreffenden Säuren, wie die »Perchlorplatincyanwasserstoffsäure«, $Pt(CN)_4Cl_2H_2$, isoliren. Durch Alkalien, ebenso durch Silberlösung oder durch Reduktionsmittel können solchen Additionsprodukten die Halogene wieder entzogen und die ursprünglichen Platindoppelcyanüre regenerirt werden. Während die letzteren durch salpetersaures Quecksilberoxydul schön blau gefärbt werden, geben ihre Halogenadditionsprodukte damit weisse Niederschläge. Sie wirken bei Gegenwart von Alkalien bleichend, wie die Ferridcyanverbindungen. Diejenigen, welche Chlor oder Brom enthalten, machen aus Jodkalium Jod frei (473).

Die freien Säuren und die Salze der Alkalien und Erden sind leicht löslich, meistens gut krystallisirbar, die Salze der Schwermetalle grösstentheils ziemlich schwer löslich. Dargestellt wurden (488):

$Pt(CN)_4Cl_2H_2 + 4H_2O$. — $Pt(CN)_4Cl_2(NH_4)_2 + 2H_2O$. — $Pt(CN)_4Cl_2K_2 + 2H_2O$ (457). — $Pt(CN)_4Cl_2Ca$. — $Pt(CN)_4Cl_2Mg + xH_2O$. — $Pt(CN)_4Cl_2Ba + 5H_2O$. — $Pt(CN)_4Cl_2Mn + 2H_2O$.

$Pt(CN)_4Br_2H_2 + xH_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2(NH_4)_2$. — $Pt(CN)_4Br_2Li_2$. — $Pt(CN)_4Br_2Na_2$. — $Pt(CN)_4Br_2K_2$. — $Pt(CN)_4Br_2Ca + 7H_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Sr + 7H_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Ba + 5H_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Mg + xH_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Be$. — $Pt(CN)_4Br_2Zn + 5H_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Cd + xH_2O$. — $[Pt(CN)_4Br_2]_3Al_2 + 22H_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Pb + 2H_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Co + 5H_2O$. — $Pt(CN)_4Br_2Ni + xH_2O$.

$Pt(CN)_4J_2K_2$. — $Pt(CN)_4J_2Ba + xH_2O$. —

Diese Halogenadditionsprodukte können mit einem Ueberschusse der betreffenden Platindoppelcyanüre zu eigenthümlichen Doppelverbindungen zusammentreten, von denen einige chlorhaltige zuerst durch Einwirkung geringerer Mengen Chlor auf die Platindoppelcyanüre dargestellt (490) und für die »Platindoppelcyanide«, $Pt(CN)_5K_2$, u. s. w. gehalten wurden. HADOW (473) wies nach, dass diese Körper schon chlorhaltig seien, ihre Bildung also keineswegs der Ueberführung von gelbem in rothes Blutlaugensalz entspreche. Er gab dafür die Gleichung: $6\,Pt(CN)_4K_2 + Cl_2 = 5[Pt(CN)_4K_2] + Pt(CN)_4Cl_2K_2 = Pt_6(CN)_{24}Cl_2K_{12}$ (Chloroplatincyankalium). Das Verhältniss der halogenhaltigen zu den halogenfreien Componenten scheint übrigens nicht bei allen derartigen Doppelverbindungen dasselbe zu sein (489). Durch überschüssiges Chlor, Brom oder Jod werden diese Verbindungen in die oben beschriebenen halogenreicheren Additionsprodukte (Perchlorplatincyankalium u. s. w.) übergeführt. Wie diese machen sie, soweit sie chlor- oder bromhaltig sind, aus Jodkalium Jod frei. Sie sind stark gefärbt und besitzen kupferrothen Metallglanz, werden aber von Wasser farblos gelöst.

Näher untersucht wurden: $5Pt(CN)_4K_2 + Pt(CN)_4Cl_2K_2 + 9H_2O$ (490, 473, 491). — $10Pt(CN)_4Sr + Pt(CN)_4J_2Sr$ (489).

Eine Reihe anscheinend analoger Doppelverbindungen stellte WESELSKY (459) durch Einwirkung geringer Mengen starker Salpetersäure auf Platindoppelcyanüre dar. Er hielt sie ebenfalls für die Doppelcyanide des Platins (für $Pt(CN)_5K_2$ u. s. w.); sie scheinen aber den obigen halogenhaltigen Doppelverbindungen in der Weise zu entsprechen, dass sie anstatt der Halogenatome die Gruppe NO_3 (oder NO_2?) enthalten (473); vergl. über angebliches Bleiplatinsesquicyanid: (461). Auch die Schwefelsäure zeigt eine ähnliche Wirkung auf Platindoppelcyanüre. Sie soll Doppelverbindungen erzeugen, in denen ein Component die Gruppe SO_4 enthält (473).

Cyaniridium. Man kennt nur das Cyanid $Ir_2(CN)_6$ und solche Doppelcyanide, in denen jenes als ein Bestandtheil angenommen werden kann, nämlich die Iridiumcyanwasserstoffsäure, $Ir_2(CN)_{12}H_6$, und ihre Salze (492, 461).

$Ir_2(CN)_6$ scheidet sich allmählich als grünes Pulver aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung der Iridiumcyanwasserstoffsäure ab. — $Ir_2(CN)_{12}H_6$. Starke Säure, aus Aether in wasserfreien Krusten krystallisirend, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei 300° entwickelt sie Blausäure und hinterlässt ein dunkelgrünes Pulver (461). — $Ir_2(CN)_{12}K_6$. Durch Schmelzen von Iridiumsalmiak mit 1½ Thln. Cyankalium darstellbar. Farblose, rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (492, 461, 493, 494). — $Ir_2(CN)_{12}Ba_3 + 18H_2O$. Leicht lösliche, wasserhelle, rhombliche Krystalle, die an der Luft 12 Mol. Wasser verlieren (461). Die Schwermetallsalze der Iridiumcyanwasserstoffsäure sind unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge (461).

Cyanpalladium (495—497), Palladiumcyanür, $Pd(CN)_2$, entsteht als gelblichweisser Niederschlag bei der Fällung von neutraler Palladiumchlorürlösung durch Quecksilbercyanid. Es hinterlässt beim Glühen reines Palladium. Es ist löslich in Ammoniak, in Cyankalium und in starker Blausäure. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt in farblosen Schuppen oder Nadeln die Verbindung $Pd(CN)_2 + 2NH_3$. — Palladiumcyanid, $Pd(CN)_4$, bildet sich beim Schütteln von Kaliumpalladiumchlorid mit Cyanquecksilberlösung. Blassrothe Flocken, die sich unter Entfärbung und Blausäureentwicklung rasch zersetzen.

Die Doppelcyanüre entsprechen einer Palladiumcyanwasserstoffsäure, $Pd(CN)_4H_2$, die aber im freien Zustande nicht existirt. Aus der Lösung solcher Doppelcyanüre wird allmählich schon an der Luft, sofort auf Zusatz von Säuren Palladiumcyanür, durch Schwefelwasserstoff Schwefelpalladium abgeschieden (Unterschied vom Platin). Zink fällt metallisches Palladium (497).

$Pd(CN)_4(NH_4)_2$ zersetzt sich beim Verdunsten seiner Lösung (497). Aus einer Lösung von Ammoniumpalladiumchlorür fällt Blausäure diese (?) Verbindung als weisses, krystallinisches Pulver (498). — $Pd(CN)_4K_2$. Leicht durch Auflösen von Palladiumschwamm in Cyankaliumlösung zu erhalten. Krystallisirt mit $3H_2O$ in verwitternden, farblosen, monoklinen Säulen oder mit $1H_2O$ in perlmutterglänzenden Blättchen (497). — $Pd(CN)_4Na_2 + 3H_2O$. Monokline Säulen, an der Luft nicht verwitternd (497). — $Pd(CN)_4Ba + 4H_2O$ (497, 180). Grosse, schwach grünliche, monokline Prismen, isomorph mit dem Platincyanbarium. — $Pd(CN)_4Ca + 4H_2O$ und $Pd(CN)_4Mg + 4H_2O$ krystallisiren in farblosen Nadeln. — $Pd(CN)_4Pb$, $Pd(CN)_4Hg$ und $Pd(CN)_4Ag_2$ sind weisse Niederschläge, $Pd(CN)_4Cu$ bildet eine himmelblaue Fällung (497).

Mit Platindoppelcyanüren bilden die löslichen Palladiumdoppelcyanüre nicht nur isomorphe Mischungen, sondern auch bestimmte Doppelverbindungen. Die Verbindung $Pd(CN)_4Mg + Pt(CN)_4Mg + 14H_2O$ bildet sehr leicht lösliche, lebhaft orangerothe Nadeln, die beim Trocknen smaragdgrün, dann weiss, endlich bei 200° ganz wasserfrei und citronengelb werden (497).

Cyanrhodium. Das Cyanid, $Rh_2(CN)_6$, wird aus seinem Kaliumdoppelsalz durch heisse, concentrirte Essigsäure ausgeschieden (Trennung des Rhodiums vom Iridium). Blass carminrothes Pulver (461). $Rh_2(CN)_{12}K_6$. Leicht durch Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodiumchlorid mit Cyankalium zu gewinnen. Monokline, durch Säuren leicht zersetzliche Krystalle (492).

Cyanruthenium. Bekannt sind die dem Ferrocyanwasserstoff entsprechende Ruthen-

cyanwasserstoffsäure und Salze deiselben. — Ruthencyanwasserstoffsäure, $Ru(CN)_6H_4$ (oder $Ru_2(CN)_{12}H_8$), wird aus einer concentrirten Lösung des Rutheneyankaliums durch Zusatz von Salzsäure und Aether in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen gefällt, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt sich Blausäure, und es entsteht allmählich ein tief violettblauer Niederschlag (492). — $Ru(CN)_6K_4 + 3H_2O$. Durch Schmelzen von Ammoniumrutheniumchlorid mit Cyankalium zu erhalten. Kleine, farblose, quadratische Tafeln, isomorph mit dem gelben Blutlaugensalz. Die Lösung fällt Eisenoxydulsalze hell violett, Eisenoxydsalze dunkel violettblau, Kupfersalze rothbraun, Blei- und Zinksalze weiss. — Chlor erzeugt eine braungelbe Farbe (Ruthencyanidkalium ?) (492).

Cyanosmium. Osmiumcyanür, $Os(CN)_2$, soll der durch anhaltendes Kochen der Osmiumcyanwasserstoffsäure mit Salzsäure entstehende, dunkelviolette Niederschlag sein (461).

Osmiumcyanwasserstoffsäure, $Os(CN)_6H_4$, wird durch rauchende Salzsäure aus der Lösung ihres Kaliumsalzes in farblosen Blättchen ausgeschieden. Aus Alkohol in hexagonalen Prismen krystallisirbar (461). $Os(CN)_6K_4 + 3H_2O$ (492, 461, 499). Durch Erhitzen von Ammoniumosmiumchlorid mit Cyankalium zu gewinnen (499). (vergl. 461). Gelbe (461) oder farblose (499) Blätter oder derbere Tafeln, isomorph mit Blutlaugensalz. — $Os(CN)_6Ba_2 + 6H_2O$. Röthlich gelbe, rhombische Prismen (461). $Os(CN)_6BaK_2 + 3H_2O$. Schwer lösliche, hellgelbe Rhomboëder (461); — Mit Eisenoxydulsalzen giebt das Osmiumcyankalium einen zunächst hellblauen, mit Eisenoxydsalzen einen schön dunkelvioletten Niederschlag. Kupfersalze werden rothbraun, Blei-, Zink-, Silbersalze u. s. w. weiss gefällt.

Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom und Jod.

Cyanchlorid, (»gasförmiges« oder »flüssiges Chlorcyan«), CNCl. Zuerst 1787 von Berthollet beobachtet (75). Gay-Lussac erkannte 1815 die Zusammensetzung (500). Das Cyanchlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige Blausäure (75, 500) oder auf Cyanquecksilber (58).

Darstellung. Man leitet einen Chlorstrom durch wässrige (18—20 proc.) auf 0° abgekühlte Blausäure, wäscht die abgehobene leichtere Schicht (Verbindung (501) oder Gemenge (502) von Chlorcyan mit Blausäure) mit eiskaltem Wasser, behandelt sie zur Entfernung der Blausäure mit Quecksilberoxyd, entwässert mit Chlorcalcium und lässt das beim Erwärmen entweichende Gas sich in stark abgekühlten Röhren condensiren (501, 505), — Bei dem von Wöhler angegebenem Verfahren, nach welchem man Chlor auf Cyanquecksilber bei Anwesenheit von Wasser einwirken lässt (503) können heftige Explosionen eintreten (504).

Farbloses Gas von äusserst heftig zu Thränen reizendem Geruch, leicht zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit condensirbar, die bei + 15,5° siedet (501, 506) und bei —5 bis —6° erstarrt (501). Dampfdichte 2·13 (506). Dampftension (508). Bildungswärme (145). Bei 20° wird von Waser etwa das 25fache, von Aether das 50fache, von Alkohol das 100fache Volumen gasförmigen Chlorcyans gelöst (58). Die alkoholische Lösung wird bald unter Bildung von Kohlensäureester, Urethan und Aethylchlorid zersetzt. In ganz reinem Zustande hält sich das verflüssigte Cyanchlorid unverändert; in unreinem, namentlich bei Anwesenheit von freiem Chlor, geht es in festes Cyanurchlorid über (501). Mit Kalilauge bildet das Cyanchlorid Chlorkalium und cyansaures Kalium (500, 58), mit Ammoniak Cyanamid und Salmiak (507).

Mit verschiedenen Chloriden tritt das Cyanchlorid zu festen Verbindungen zusammen: Cyanborchlorid, $BCl_3 \cdot CNCl$. Weisse, lockere Krystallmasse, die in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimirt, durch Wasser in Cyanchlorid, Borsäure und Salzsäure zersetzt wird (509). Cyantitanchlorid, $TiCl_4 \cdot CNCl$. Schon unter 100° in feinen, citronengelben Krystallen sublimirbar, die ebenfalls von Wasser heftig zersetzt werden (503). — Cyanantimonchlorid, $SbCl_5 \cdot CNCl$ (?). Weisse Krystalle (510). — Cyaneisenchlorid (510) wurde nicht rein dargestellt.

Das reine, bei 15·5° siedende Cyanchlorid wurde anfangs, da man an der noch unreinen Verbindung einen niedrigeren Siedepunkt beobachtet hatte, als

»flüssiges Chlorcyan« von dem »gasförmigen« unterschieden und für $C_2N_2Cl_2$ gehalten (501). Die letztere Verbindung existirt aber in Wirklichkeit nicht (506, 505).

Cyanurchlorid, Tricyanchlorid, festes Chlorcyan, $C_3N_3Cl_3$. Von SERULLAS 1827 entdeckt, aber für Dicyanchlorid gehalten (58, 511). LIEBIG ermittelte die Moleculargrösse (512). Es bildet sich durch spontane Polymerisirung des nicht ganz reinen, flüssigen Cyanchlorids (501). Direkt entsteht es beim Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure im Sonnenlicht (58, 511) oder in eine Auflösung von 1 Thl. wasserfreier Blausäure in 4 Thln. Aether (Darstellungsmethode s. 505), sowie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cyanursäure (513).

Weisse, anscheinend monokline Krystalle. Spec. Gew. 1·32. Schmp. 145°. (505). Siedep. 190°. Dampfdichte 6·39 (514). Sehr giftig. Geruch stechend, widerwärtig. Wenig löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol und in Aether. Von kaltem Wasser wird es nur sehr langsam, von wasserhaltigem Alkohol (512), sowie von heissem Wasser und besonders von wässrigen Alkalien (511) schnell in Salzsäure und Cyanursäure zerlegt. Salzsäurehaltiges Wasser bildet allmählich Salmiak unter Entwicklung von Kohlensäure (502).

Cyanbromid, CNBr. Von SERULLAS 1827 entdeckt (515, 58). Es entsteht bei Einwirkung von Brom auf Cyanquecksilber (58), Cyankalium (516) oder Blausäure (517) bei Gegenwart von Wasser.

Darstellung. Man trägt Brom in kleinen Antheilen in abgekühlte wässrige Blausäure ein, bis die Flüssigkeit eine röthliche Färbung annimmt, und presst die nach kurzer Zeit ausgeschiedenen Krystalle zwischen kaltem Fliesspapier (517); vergl. (516, 518).

Farblose Krystalle von heftigem, stechendem Geruch, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, in langen Nadeln sublimirend, die sich bald in Würfel verwandeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr giftig. Der Schmelzpunkt wird sehr verschieden angegeben: 4° (517), 16° (58) und über 40° (514). Vielleicht liegt die Ursache in der von SERULLAS beobachteten Fähigkeit des Cyanbromids mit Wasser ein höher schmelzendes Hydrat zu bilden. Dampfdichte gefunden = 3·607 (514). Bildungswärme (145). Die Zersetzungen entsprechen denen des Cyanchlorids. Beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Quecksilber entstehen Quecksilberbromür und Dicyan (517).

Cyanurbromid, $C_3N_3Br_3$, entsteht, wenn Cyanbromid für sich, oder besser mit absolutem Aether auf 130—140° erhitzt wird. Weisses, amorphes Pulver, unlöslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in trockenem Aether. Erst über 300° schmelzend. Nicht unzersetzt flüchtig. Wasser zersetzt es allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 100° in Cyanursäure und Bromwasserstoff (519).

Cyanjodid, CNJ. 1816 von DAVY entdeckt (520). Die Verbindung verflüchtigt sich, wenn Jod mit Cyanquecksilber (521), Cyansilber (522), auch mit anderen trocknen Metallcyaniden oder mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium (523, 524) erhitzt wird.

Darstellung. Fein zerriebenes Cyanquecksilber wird mit einer ätherischen Lösung der doppelten Menge Jod übergossen, die Lösung des entstandenen Cyanjodids verdunstet und der Rückstand nochmals in Aether aufgenommen (525).

Das Cyanjodid sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in sehr feinen, locker verfilzten Nadeln. Aus Aether oder absolutem Alkohol krystallisirt es in kleinen, vierseitigen Tafeln, aus wässrigem Weingeist in langen, federförmig verzweigten Nadeln (526). Sehr giftig, von stechendem Geruch. Löslich in Wasser und Alkohol, leichter noch in Aether. Die Lösungen werden durch Silbersalze

nicht gefällt (521). Mit einer Lösung von schwefligsaurem Kalium entstehen sofort Blausäure, Jodwasserstoffsäure und schwefelsaures Kalium (528). Beim Schütteln mit Quecksilber werden Quecksilberjodür und Dicyan gebildet (522). Bildungswärme: (145). Das Cyanjodid kommt mitunter in erheblichen Mengen im käuflichen Jod vor (529—532).

Ein Polymeres des Cyanjodids ist nicht bekannt.

Ein Jodcyanjodkalium (524) wurde als Produkt der Einwirkung von Jod auf concentrirte Cyankaliumlösung in langen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 90° unter Verflüchtigung von Cyanjodid schmelzen, auch schon durch Wasser und Aether zerlegt werden. Ihre ätherische Lösung liefert beim Verdunsten ausser Jodkalium derbe Krystalle von der Zusammensetzung $KJ + 4CNJ + 4H_2O$, die bei 95° Cyanjodid entwickeln und dann bei 120—130° schmelzen.

Cyansäuren, CNOH. Es sind zwei isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung möglich: $C{\equiv N \atop -OH}$ und $C{=O \atop =NH}$. Das Hydroxylderivat des Cyans, $C{\equiv N \atop -OH}$, bezeichnet man als die »eigentliche Cyansäure«, die Verbindung $C{=O \atop =NH}$, (das Carbimid), als »Isocyansäure«. Von beiden Cyansäuren sind Ester bekannt; dagegen kennt man im freien Zustande nur eine einzige Cyansäure, und ebenso liegen nur die Salze von einer einzigen Cyansäure vor. Von den Cyansäureestern sind die »Cyanätholine«, welche bei Einwirkung von Cyanchlorid auf Alkaliäthylate entstehen, entschieden als Derivate der eigentlichen Cyansäure zu betrachten. Die isomeren Isocyansäureester (die »gewöhnlichen Cyansäureester«) lassen sich aus den einzig bekannten cyansauren Salzen gewinnen, z. B. durch Destillation des cyansauren Kaliums mit den Alkalisalzen der Aetherschwefelsäuren. Man sieht darin einen Grund, auch die cyansauren Salze als Salze der Isocyansäure (als CO·NK u. s. w.) zu betrachten, für welche Auffassung auch die Bildung von Formamid bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf cyansaures Kalium spricht. Ebenso pflegt man, obgleich die Zugehörigkeit dieser einzig bekannten cyansauren Salze zu der einzig bekannten freien Cyansäure nicht ganz zweifellos erwiesen ist, auch die letztere für die Isocyansäure (Carbimid) zu halten. Diese Ansicht stützt sich namentlich auf die Leichtigkeit, mit der die freie Cyansäure mit Wasser in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.

Das bei Einwirkung von Cyanchlorid auf starke Kalilauge entstehende cyansaure Kalium ist, entgegen der früheren Annahme (533), nicht von dem gewöhnlichen Salz verschieden (534).

Cyansäure, Isocyansäure, Carbimid, CO·NH. Salze der Cyansäure wurden zuerst 1822 von Wöhler (535) untersucht. Die freie Cyansäure gewannen Liebig und Wöhler 1830 (536) durch Erhitzen der Cyanursäure.

Entwässerte Cyanursäure wird in einem rechtwinklig gebogenen Verbrennungsrohr, dessen absteigender Schenkel die Cyansäuredämpfe in eine auf — 20° abgekühlte Vorlage führt, von der Biegung beginnend und zweckmässig unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestroms erhitzt (537).

Auch beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid verflüchtigt sich Cyansäure (538). Es gelingt dagegen nicht, die Cyansäure aus ihren Salzen darzustellen. Bei Gegenwart von Wasser wird sie fast im Augenblick ihres Freiwerdens zersetzt, bei Abwesenheit desselben entweder zu Cyanursäure oder zu Cyamelid polymerisirt. Wenn man z. B. auf cyansaures Kalium trockne Salzsäure

einwirken lässt, so entsteht eine Verbindung der Cyansäure mit Salzsäure, aus welcher die letztere nicht entfernt werden kann, ohne dass die Cyansäure sich in Cyanursäure verwandelt. Wird das cyansaure Kalium mit krystallisirter Oxalsäure zusammengerieben, so resultirt Cyamelid. Unzureichende Mengen stärkerer Säuren fällen aus der eiskalten, wässrigen Lösung jenes Salzes saures cyanursaures Kalium.

Die Cyansäure ist eine farblose, sehr bewegliche, leicht flüchtige Flüssigkeit von stechendem, an Essigsäure erinnerndem, stark zu Thränen reizendem Geruch, auf der Haut sofort schmerzhafte Blasen erzeugend. Spec. Gew. 1·14 bei 0°, 1·1558 bei — 20°. Dampfdichte gefunden bei 100° = 1·51, bei 440° = 1·50 (berechnet 1·488) (539). Die flüssige Säure polymerisirt sich selbst bei 0° schon innerhalb einer Stunde zu festem Cyamelid. Wird eine weitere Selbsterhitzung nicht durch Abkühlen vermieden, so verläuft die Polymerisirung fast momentan unter lebhaftem Aufkochen und explosionsartigen Erschütterungen. 1 Grm. Cyansäure entwickelt bei dieser Polymerisirung 410 Wärmeeinheiten (540). Von Wasser wird die Cyansäure bei 0° zunächst unverändert zu einer stark sauer reagirenden, stechend riechenden Flüssigkeit gelöst. Denselben Geruch bemerkt man auch, wenn cyansaures Kalium in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen wird. Sehr bald aber wird, namentlich bei grösserer Concentration, selbst bei 0° die wässrige Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt: $CO \cdot NH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Die Lösung der Cyansäure in absolutem Aether ist längere Zeit haltbar. Von Alkoholen wird die Cyansäure zu Allophansäureestern gelöst (536). Mit wasserfreiem Acetaldehyd bildet sie Trigensäure (536), mit anderen Aldehyden die entsprechenden Verbindungen (537, 541).

Die Salze der Cyansäure sind meistens leicht löslich. Schwer löslich sind die cyansauren Salze von Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber. Die Alkalisalze werden in trocknem Zustande noch bei Dunkelrothglühhitze nicht zersetzt. Mit Wasser zerfallen sie in Ammoniak und kohlensaure Salze. Die Salze der alkalischen Erden und der meisten Schwermetalle zerfallen beim Erhitzen in die Cyamide und Kohlensäure: $(CON)_2Ca = CN_2Ca + CO_2$ (542).

Cyansaures Ammoniak, $CON \cdot NH_4$, entsteht durch direkte Vereinigung von Cyansäuredampf und trocknem Ammoniak oder beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung der Cyansäure (536). Leicht löslich in Wasser. Das gelöste Salz setzt sich in der Kälte langsam, in der Hitze schnell in Harnstoff um, mit welchem es isomer ist. Dieselbe Umwandlung erleidet es, wenn es im trocknen Zustande erhitzt wird. Zu einer Lösung von allem Anschein nach demselben Salze gelangt man auch durch Digeriren von cyansaurem Blei mit Ammoniak oder von cyansaurem Silber mit Salmiak, sowie durch Zersetzung von cyansaurem Kalium mit schwefelsaurem Ammoniak. (Darstellung des Harnstoffs.)

Cyansaures Kalium, CNOK. Cyankalium nimmt schon beim Schmelzen an der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kalium. Leicht wird diese Oxydation durch Zusatz von Braunstein oder von Bleioxyden erreicht. Darstellung: Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. trocknem kohlensaurem Kalium und rührt in die etwas abgekühlte, aber noch flüssige Masse allmählich 15 Thle. Mennige ein, worauf der Tiegel noch einmal ins Feuer gebracht, die Schmelze dann ausgegossen, gepulvert und mit siedendem Weingeist ausgezogen wird (543, vergl. 546, 544, 545). — Cyansaures Kalium entsteht auch, wenn Dicyan in Kalilauge oder über glühendes kohlensaures Kalium geleitet wird (547), ferner beim Erhitzen von carbaminsaurem Kalium (548), bei der Elektrolyse des Cyankaliums (549), beim Verpuffen von Blutlaugensalz oder Cyanquecksilber oder stickstoffhaltiger Kohle mit Salpeter (547), beim Schmelzen von Melam, Ammelin oder Ammelid mit Kaliumhydroxyd (LIEBIG), beim Einleiten von Cyanchlorid in Kalilauge (533, 534).

Aus seiner heissen, weingeistigen Lösung krystallisirt das cyansaure Kalium in durchsichtigen,

wasserfreien Blättern vom spec. Gew. 2·05. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol. In trocknem Zustande unverändert schmelzbar. Durch Wasser wird das Salz schnell zu kohlensaurem Kalium und Ammoniak zersetzt. Kalium, Eisen, Kohle, Wasserstoffgas reduciren es in Glühhitze zu Cyankalium. Natriumamalgam bildet mit der neutral gehaltenen Lösung des Salzes Formamid (550). Bildungswärme: (145), Lösungswärme: (192).

Das cyansaure Natrium ist dem Kaliumsalz ähnlich, krystallisirbar. Das Bariumsalz kann aus einer mit essigsaurem Barium versetzten Lösung von cyansaurem Kalium durch Alkohol in feinen Nadeln gefällt, auch durch Schmelzen von cyansaurem Barium gewonnen werden (BERZELIUS). Das Calciumsalz ist nicht krystallisirbar. Cyansaures Thallium, $CONTl$ (551). In Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Blättchen. Cyansaures Blei, $(CON)_2Pb$ (547). Krystallinischer, selbst in siedendem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Sehr beständig. Zu seiner Darstellung befreit man eine Lösung von rohem cyansaurem Kalium durch salpetersaures Barium von kohlensaurem Salz und fällt das Filtrat mit salpetersaurem Blei (552). Cyansaures Silber, $CONAg$ (547). Weisser Niederschlag, auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak. Aus letzterer Lösung krystallisirt in grossen Blättern eine Verbindung des Salzes mit Ammoniak, aus welcher dieses an der Luft entweicht. Cyansaures Kobaltkalium, $(CON)_2Co + 2CONK$ (487), wird aus cyansaurem Kalium und essigsaurem Kobalt in schwer löslichen, dunkelblauen, quadratischen Krystallen erhalten.

Salzsaures Carbimid, $CONH \cdot HCl$ (554). Wenn über getrocknetes cyansaures Kalium trocknes Salzsäuregas geleitet wird, so tritt starke Erhitzung ein, und es destillirt diese Verbindung von Cyansäure mit Salzsäure als eine wasserhelle, an der Luft stark rauchende, nach Salzsäure und Cyansäure riechende Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzt sie sich stürmisch zu Kohlensäure und Salmiak, mit Alkohol zu Salzsäure und Cyanürsäureester. In trocknem Zustande wird sie bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen sofort in Salzsäure und Cyamelid zersetzt.

Ester der gewöhnlichen Cyansäure (Isocyansäureester) wurden zuerst 1848 von WURTZ (555) durch Erhitzen von cyansaurem Kalium mit den Alkalisalzen der Aetherschwefelsäuren dargestellt, wobei durch Polymerisirung gleichzeitig die entsprechenden Ester der Cyanursäure entstehen: $CONK + C_2H_5 \cdot SO_4K = CON \cdot C_2H_5 + SO_4K_2$. Sie bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine mit Quecksilberoxyd (556): $C_2H_5 \cdot NC + O = CON \cdot C_2H_5$ und bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf cyansaures Silber in niederer Temperatur (557): $C_2H_5J + CONAg = AgJ + CON \cdot C_2H_5$. Isocyansäureester der aromatischen Reihe wurden von HOFMANN durch Erhitzen der betreffenden Urethane mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt (558). Eine theilweise derartige Zersetzung erleiden diese Urethane auch schon, wenn sie für sich destillirt werden:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5 = CON \cdot C_6H_5 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Die Isocyansäureester sind unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von heftigem, erstickendem Geruch. Beim Aufbewahren polymerisiren sie sich meistens zu den Cyanursäureestern. Die Polymerisirung wird durch die Gegenwart von Spuren verschiedener Substanzen, besonders von Triäthylphosphin, sehr beschleunigt. Bei den Isocyansäureestern der aromatischen Reihe wird sie durch das letztere in wenigen Augenblicken bewirkt, wobei aber nicht durch Verdreifachung des Molekulargewichts die Cyanursäureester, sondern durch Verdoppelung desselben die Dicyansäureester (Isodicyansäureester) entstehen (559—561).

Wegen ihrer grossen Reactionsfähigkeit dienen die Isocyansäureester häufig als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Verbindungen. Beim Erhitzen mit Alkalilauge zerfallen sie in Kohlensäure und primäre Aminbasen: $CON \cdot C_2H_5 + 2KOH = CO_3K_2 + NH_2 \cdot C_2H_5$. In entsprechender Weise geben sie mit den

Alkaliäthylaten tertiäre Basen: $CON\cdot C_2H_5 + 2C_2H_5\cdot ONa = CO_3Na_2 + N(C_2H_5)_3$. Mit Wasser zersetzen sie sich zu den symmetrisch disubstituirten Harnstoffen, indem ebenfalls zunächst Kohlensäure und eine Aminbase sich bilden und die letztere mit dem überschüssigen Ester zu jenen Harnstoffen zusammentritt: $CON\cdot C_2H_5 + H_2O = CO_2 + NH_2\cdot C_2H_5$ und: $NH_2\cdot C_2H_5 + CON\cdot C_2H_5 = CO(NH\cdot C_2H_5)_2$. Mit Alkoholen addiren sich die Isocyansäureester zu substituirten Urethanen: $CON\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot OC_2H_5$. Mit Ammoniak, sowie mit primären und secundären, aber nicht mit tertiären Aminbasen entstehen substituirte Harnstoffe: $CON\cdot C_2H_5 + NH_3 = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. — $CON\cdot C_2H_5 + NH_2\cdot CH_3 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. — $CON\cdot C_2H_5 + NH(C_2H_5)_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. Organische Säuren bilden Kohlensäure und substituirte Säureamide: $CON\cdot C_2H_5 + C_2H_3O\cdot OH = CO_2 + C_2H_3O\cdot NH\cdot C_2H_5$. Die Säureanhydride liefern substituirte Diamide: $CON\cdot C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = CO_2 + (C_2H_3O)_2N\cdot C_2H_5$.

Wie die Isocyansäure (das Carbimid) selber, vermögen auch die Ester sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu verbinden: $CON\cdot C_2H_5\cdot HCl$ = »salzsaures Aethylcarbimid.«

Isocyansäure-Methylester (Methylcarbimid, Methylcarbonylamin), $CON\cdot CH_3$ (555, 556). Siedep. 43—45°. Verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin augenblicklich unter starker Erhitzung in Krystalle einer bei 98° schmelzenden polymeren Verbindung [Isodicyansäureester? (560)]. Der Methylester entsteht auch unter heftiger Reaktion bei gelindem Erwärmen von Acetmonobromamid mit kohlensaurem Silber: $2C_2H_3O\cdot NHBr + CO_3Ag_2 = 2CON\cdot CH_3 + 2AgBr + H_2O + CO_2$ (623).

Aethylester, $CON\cdot C_2H_5$ (555). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von heftigem, erstickendem Geruch. Spec. Gew. 0·898. Siedep. 60°. In völlig reinem Zustande in zugeschmolzenen Röhren, sowie in ätherischer Lösung unbegrenzt lange haltbar. Durch längere Berührung mit Triäthylamin entsteht der Cyanursäureester (562). Aus diesem scheint auch das durch Triäthylphosphin sich bildende Polymere zu bestehen (560). Bei Einwirkung von Natriumäthylat wird unter geeigneten Bedingungen neben Triäthylamin, oder statt desselben eine Base, $C_7H_{19}N_3O$ (Carbotriäthyltriamin), gebildet (563). Die Salzsäureverbindung, $CON\cdot C_2H_5\cdot HCl$, welche durch Einleiten von Salzsäuregas in den Ester, sowie bei der Destillation von salzsaurem Diäthylharnstoff entsteht (564), ist eine stechend riechende, bei 95° [oder 108—112° (565)] siedende Flüssigkeit, die von Wasser heftig in Kohlensäure und salzsaures Aethylamin zerlegt wird. Ihr entspricht die Bromwasserstoffverbindung, $CON\cdot C_2H_5\cdot HBr$ (565), welche bei 118—122° siedet.

Isobutylester, $CON\cdot C_4H_9$ (566). Bei gemässigter Einwirkung von cyansaurem Silber auf Isobutyljodid erhalten. Siedep. ca. 110°.

Butylester, $CON\cdot C_4H_9$ (567).

Tertiärbutylester, $CON\cdot C(CH_3)_3$ (566). Wesentliches Produkt der heftigen Einwirkung von cyansaurem Silber auf Isobutyljodid. Siedep. 85·5°. Spec. Gew. 0·8676 bei 0°. Bei 180° spaltet er sich vollständig in Isobutylen und Cyansäure, resp. Cyanursäure. Triäthylphosphin wirkt nicht polymerisirend. Mit Salzsäure liefert der Ester tertiäres Butylamin, mit Wasser oder Kalilauge aber den entsprechenden Dibutylharnstoff $CO[NH\cdot C(CH_3)_3]_2$.

Isoamylester, $CON\cdot C_5H_{11}$ (568, 569). Siedep. 134—135°. Wird durch Triäthylphosphin zu dem Cyanursäureester polymerisirt.

Hexylester, $CON\cdot C_6H_{13}$ (570). Allylester, $CON\cdot C_3H_5$ (557). Siedep. 82°. Borneolester (?) (571).

Phenylester (Phenylcarbimid, Phenylcarbonylamin, Carbanil), $CON\cdot C_6H_5$, wird durch Destillation von Phenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen (558): $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot OC_2H_5 = CON\cdot C_6H_5 + C_2H_5\cdot OH$. Entsteht auch bei der Destillation von Oxalyldiphenylguanidin (Oxamelanil) (572), bei der Destillation des Oxanilids (573) oder des Carbanilids (574) mit Phosphorsäureanhydrid. Flüssigkeit von heftig zu Thränen reizendem Geruch. Siedep. 163°.

Spec. Gew. 1·092 bei 15° (558). Giebt mit Wasser Kohlensäure und Carbanilid, mit Alkoholen die phenylirten Urethane. Bei Berührung mit Triäthylphosphin polymerisirt es sich heftig zu dem Isodicyansäure-Phenylester. Der Parabromphenylester, $CON \cdot C_6H_4Br$, wurde aus dem Parabromphenylurethan erhalten. Schmp. 39°, Siedep. 226° (634).

Isodicyansäure-Phenylester, $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (559, 558, 561), krystallisirt aus Alkohol in kleinen, quadratischen Tafeln. Schmp. 175°. Beim Erhitzen wird daraus der einfache Isocyansäureester regenerirt, beim Erhitzen mit Alkohol Diphenylallophansäureester gebildet. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Diphenylbiuret, mit Anilin Triphenylbiuret, beim Erhitzen mit Phenol auf 150° der Phenylester der Phenylcarbaminsäure (561). Der Isodicyansäure-Parabromphenylester, $(CON \cdot C_6H_4Br)_2$, entsteht bei der Berührung des entsprechenden Isocyansäureesters mit Triäthylphosphin. Schmp. 199°. Er giebt mit alkoholischem Ammoniak Dibromphenylbiuret (634).

Isocyansäure-Orthotolylester, $CON \cdot C_7H_7$ (575, 576). Siedep. 185—186°. Wird durch Triäthylphosphin zu einer festen Verbindung polymerisirt.

Paratolylester, $CON \cdot C_7H_7$ (558). Siedep. 185°. Geht ebenfalls bei Berührung mit Triäthylphosphin in ein festes Polymeres über.

Toluylenester, $(CON)_2 \cdot C_7H_6$ (577). Heftig riechende, gelbe Krystalle. Schmp. 95°.

Benzylester, $CON \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, erhält man neben viel Cyanursäureester durch Erhitzen von cyansaurem Silber mit Benzylchlorid (578, 579) oder Benzylbromid (580). Zwischen 175° und 200° siedende Flüssigkeit, die sich leicht zu Cyanursäureester polymerisirt und mit Alkalien Benzylamin liefert.

Metaxylylester, $CON \cdot C_8H_9$ (1, 3, 4) (558). Nur schwach riechende Flüssigkeit, bei 200° siedend, von geringerer Reaktionsfähigkeit als die niederen Homologen.

Cumylester, $CON \cdot C_{10}H_{13}$ (581).

Diphenylester, $CON \cdot C_{12}H_9$ (582). Fest. Aus Aether in Nadeln krystallisirend.

Naphtylester, $CON \cdot C_{10}H_7$ (558). Flüssig. Siedep. 269—270°. Bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos. Wird durch Triäthylphosphin fast momentan polymerisirt.

Die normale Cyansäure, $CN \cdot OH$, ist weder im freien Zustande, noch in Form von Salzen bekannt. Ihre Ester aber, die »Cyanätholine«, lassen sich durch Einwirkung von Cyanchlorid, -bromid oder -jodid (621, 622), Cyanurchlorid, Cyanurbromid oder Dicyan (622) auf die Natriumäthylate gewinnen. Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die sich im Gegensatz zu den isomeren Isocyansäureestern nicht unzersetzt destilliren lassen und nur einen schwachen, nicht stechenden, sondern ätherischen Geruch besitzen. Beim Kochen mit Alkalien oder mit Salzsäure zerfallen sie in Alkohol und Cyansäure, resp. deren Umwandlungsprodukte.

Cyansäure-Methylester, $CN \cdot OCH_3$ (583). Erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit zu einem Gemenge von dem Methylester der normalen Cyanursäure und dem Dimethylester der Amidocyanursäure.

Cyansäure-Aethylester, $CN \cdot OC_2H_5$ (584). Spec. Gew. 1·1271 bei 15°. Verwandelt sich allmählich in ein festes Gemenge von Amidocyanursäurediäthylester, Diamidocyanursäureäthylester und Cyanursäureester (583). Vergl. (621, 622). Beim Einleiten von Salzsäure entstehen Cyanursäure und Aethylchlorid (565).

Cyansäure-Amylester (?) (583).

Dicyansäuren sind nicht bekannt. Vergl. (586). Als Ester einer derartigen Säure erkannte HOFMANN (560, 561) einige der Polymerisationsprodukte, welche bei Berührung mit Triäthylphosphin aus den Isocyansäureestern entstehen. (S. d.) Als Derivat einer Dicyansäure ist ferner zu betrachten die

Amidodicyansäure, $C_2ON_3H_3$. — $CO{<}^{NH}_{NH}{>}C{:}NH$, welche beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser, leichter durch Addition von Cyanamid zu cyansaurem Kalium erhalten wird (586).

Eine wässrige Lösung von 1 Thl. Cyanamid und 2 Thln. cyansaurem Kalium lässt man 24 Stunden in der Kälte stehen, zerstört dann die Cyansäure durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, fällt mit Silberlösung und zersetzt das ausgeschiedene Silbersalz durch Salzsäure.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in langen, wasserfreien Nadeln. Sie reagirt sauer und zersetzt kohlensaure Salze. Durch concentrirte Säuren wird sie, namentlich in der Wärme, unter Aufbrausen und gleichzeitigem Auftreten des Cyansäuregeruchs zersetzt. Mit Schwefelsäure und deren doppeltem Volumen Wasser auf 60—70° erwärmt bildet sie unter Wasseraufnahme Biuret (587).

In den Salzen ist meistens nur eins der Wasserstoffatome durch Metall vertreten. $C_2ON_3H_2Na$, $C_2ON_3H_2K$ und $(C_2ON_3H_2)_2Ba + 3H_2O$ sind krystallinisch. $C_2ON_3H_2Ag$ ist ein unlösliches, amorphes Pulver, aus Ammoniak in kleinen Nadeln krystallisirbar. $(C_2ON_3H_2)_2Cu + 4H_2O$ bildet grosse, himmelblaue, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Beim Kochen wird das unlösliche Salz $C_2ON_3HCu + 2H_2O$ als dunkelgrünes Pulver abgeschieden (586).

Tricyansäuren, $C_3N_3O_3H_3$ (Cyanursäuren). Bei Säuren von dieser Zusammensetzung kann zunächst dieselbe Constitutionsverschiedenheit vorkommen, welche zwischen der Isocyansäure und der nur in ihren Estern bekannten normalen Cyansäure besteht. Man unterscheidet darnach die Isotricyansäure,

$$\begin{array}{l}CO - NH - CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ NH - CO - NH\end{array}$$

, von der normalen Tricyansäure,

$$\begin{array}{c}HO - C = N - C - OH \\ | \qquad\qquad \| \\ N = C - N \\ | \\ OH\end{array}$$

, kennt aber auch hier von der normalen Säure mit Bestimmtheit nur die Ester, während man als die Isotricyansäure die gewöhnliche Cyanursäure zu betrachten hat.

Ausser jenen beiden symmetrischen Tricyansäuren sind Isomere von unsymmetrischer Constitution möglich, wie

$$\begin{array}{c}HN - CO - N - CO - NH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO\end{array}$$

und $CO = N - CO - NH - CO - NH_2$. Dargestellt wurden ausser der gewöhnlichen Cyanursäure zwei als α-Cyanursäure und β-Cyanursäure bezeichnete Isomere (588), von denen nicht bekannt ist, ob eine von ihnen die normale Tricyansäure ist, oder ob beiden unsymmetrische Formeln zukommen, ferner die Cyanilsäure (589), bei welcher es ebenfalls für die Beurtheilung der Constitution an Anhaltspunkten fehlt.

Cyanursäure, (Isocyanursäure, Tricarbimid), $C_3O_3N_3H_3 + 2H_2O$. Diese Säure, sowie ihre Ester entstehen häufig durch Polymerisirung der gewöhnlichen Cyansäure und ihrer entsprechenden Derivate. Die Cyanursäure wurde schon von SCHEELE (590) als Produkt der trocknen Destillation von Harnsäure beobachtet und als Brenzharnsäure bezeichnet, dann 1818 von SERULLAS (511) durch Zersetzung des Cyanurchlorids mit Wasser, 1829 von WÖHLER (591) durch Erhitzen von Harnstoff dargestellt. Sie entsteht reichlich beim Erhitzen von salzsaurem Harnstoff (592) und anderer Säureverbindungen des letzteren, sowie namentlich beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Harnstoff (593). Ihre Bildung wurde ferner beobachtet beim Erhitzen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid (594), beim Erwärmen von Cyanamid mit concentrirter Schwefelsäure (594), bei der Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorid (595), beim Erhitzen von Xanthogenamid (596), beim Erhitzen von Guanamid mit Salpetersäure (597), von Melamin, Ammelid oder Ammelin mit concentrirter Schwefelsäure (598) oder verdünnter Salpetersäure (599), von Thioprussiamsäure mit Salzsäure (600).

Darstellung. Man leitet trocknes Chlorgas durch geschmolzenen Harnstoff, entfernt aus dem Produkt den Salmiak durch kaltes Wasser und lässt den Rückstand aus siedendem Wasser

krystallisiren (593). Durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung (601) oder durch Zutröpfeln von Salpetersäure zu ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure (536) lässt sich die rohe Säure entfärben.

Die Cyanursäure krystallisirt aus Wasser in monoklinen Prismen (602, 603, 594) mit 2 Mol. Krystallwasser, aus concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoctaëdern (594). Die wasserhaltigen Krystalle haben das spec. Gew. 1·722—1·735 (443), vergl. (540). Sie verwittern an der Luft und verlieren bei 100° alles Krystallwasser. Sie lösen sich in etwa 40 Thln. kaltem, in 24 Thln. siedendem Wasser, in 300 Thln. Alkohol, gar nicht in Aether. Die entwässerte Säure verwandelt sich bei etwa 360° in Cyansäure, wobei zugleich Cyamelid entsteht. Erst bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure oder bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak. Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Cyanurchlorid (513). Verbrennungswärme: (604).

Die Cyanursäure ist dreibasisch, bildet aber mit den meisten Basen vorwiegend saure Salze.

Von ihren Salzen (605) sind diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden löslich, die der Schwermetalle nicht oder schwer löslich.

Das saure Ammoniaksalz, $C_3O_3N_3H_2 \cdot NH_4 + H_2O$. krystallisirt in stark glänzenden, an der Luft verwitternden Prismen.

Kaliumsalze: $C_3O_3N_3H_2K$. Schwer lösliche Würfel (606). Das Salz lässt sich auch direkt aus einer kalten Lösung des rohen, cyansauren Kaliums durch Salzsäure oder Essigsäure gewinnen (607). — $C_3O_3N_3HK_2$ wird aus der Lösung des vorigen Salzes in Kalilauge durch Alkohol in feinen Nadeln gefällt, die durch Wasser in jenes Salz und Alkali zurückzersetzt werden (606).

Das dreibasische Natriumsalz, $C_3O_3N_3Na_3$, scheidet sich in feinen Nadeln aus, wenn zu gesättigter Cyanursäurelösung überschüssige, heisse, concentrirte Natronlauge gesetzt wird, in welcher es unlöslich ist (608).

Bariumsalze, $(C_3O_3N_3H_2)_2Ba + 2H_2O$, fällt allmählich aus einer in Siedhitze bis zur bleibenden Trübung mit Barytwasser versetzten Cyanursäurelösung in kleinen, fast unlöslichen Prismen nieder, die erst bei 280° wasserfrei werden. — $(C_3O_3N_3H)_2Ba_2 + 3H_2O$ wird durch ammoniakalische Chlorbariumlösung als pulvriger, krystallinischer Niederschlag gefällt (605).

Ein Calciumsalz wurde in leicht löslichen Warzen erhalten (609).

Bleisalz, $(C_3O_3N_3)_2Pb_3 + 3H_2O$. Am besten durch Eintröpfeln von basisch essigsaurem Blei in überschüssige, siedend heisse Cyanursäurelösung zu erhalten. Aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Cyanammonium Harnstoff und Blei (605).

Einfache Kupfersalze von bestimmter Zusammensetzung lassen sich nicht darstellen (605).

Cuprammoniumsalze. $C_3O_3N_3H[(NH_3)_2Cu] + H_2O$. Wenn verdünnte, schwach ammoniakalische Losungen von Cyanursäure und von schwefelsaurem Kupfer heiss gemischt werden, so scheidet sich beim Erkalten diese Verbindung in kleinen, amethystrothen Krystallen aus, die beim Erhitzen auf 230° dunkelolivengrün werden (605). — Das Salz $(C_3O_3N_3H_2)_2 \cdot [(NH_3)_2Cu]$ entsteht als violetter Niederschlag, wenn eine Lösung von Cyanursäure in sehr überschüssigem Ammoniak zu einer solchen Lösung von schwefelsaurem Kupfer gesetzt wird (610).

Silbersalze, $C_3O_3N_3HAg_2$. In essigsäurehaltiger Lösung von essigsaurem Silber durch Cyanursäure entstehender krystallinischer Niederschlag (605). $C_3O_3N_3Ag_3$. Durch Fällung heisser, ammoniakalischer Lösungen von Cyanursäure und salpetersaurem Silber zu erhalten. Krystallinischer, auch in verdünnter Salpetersäure kaum löslicher Niederschlag, der erst bei 300° wasserfrei wird (611, 596), vergl. (605).

Argentammoniumsalz, $C_3O_3N_3H \cdot (NH_3Ag)_2$, entsteht beim Digeriren des secundären Silbersalzes mit Ammoniak. In letzterem unlöslich. Giebt zwischen 60 und 300° allmählich alles Ammoniak ab. — $C_3O_3N_3Ag_3 + C_3O_3N_3(NH_4)_3 + H_2O$? (611, 605). $C_3O_3N_3Ag_2K$?

bildet sich beim Kochen des secundären Silbersalzes mit Kalilauge (605). $(C_3O_3N_3)_2Ag_4Pb + 2H_2O$ beim Kochen des Bleisalzes mit überschüssigem salpetersaurem Silber (605).

Cyanursaurer Harnstoff, $C_3O_3N_3H_3 \cdot CON_2H_4$, krystallirsirt beim Erkalten einer Lösung von Cyanursäure in heisser, concentrirter Harnstofflösung (613), entsteht auch neben Cyansäure beim Erhitzen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid (594). Nadelförmige, monokline Krystalle.

Cyanursaures Biuret. Als Nebenprodukt bei der Biuretbereitung erhaltene Nadeln (615).

Ester der (Iso-)Cyanursäure wurden zuerst 1848 von WURTZ (614) durch Destillation von cyanursaurem Kalium mit ätherschwefelsaurem Alkalisalz dargestellt. Als Nebenprodukte erhält man sie bei der analogen Bereitung der Isocyansäureester aus cyansaurem Kalium. Sie entstehen ferner durch intramoleculare Umlagerung in der Hitze aus den isomeren Estern der normalen Tricyansäure (583), beim Erhitzen von cyanursaurem Silber mit Alkyljodiden (564), beim Erhitzen der Salzsäure- oder Bromwasserstoffverbindungen der Isocyansäureester im geschlossenen Rohr auf 100° (585) und bei anhaltendem Erhitzen der Trialkylmelamine mit Salzsäure (616). —

Es sind krystallinische, geruchlose, unzersetzt flüchtige Körper, die beim Kochen mit Alkalien in gleicher Weise wie die Isocyansäureester in Kohlensäure und primäre Aminbasen zerfallen (614).

Isocyanursäure-Methylester, $C_3O_3N_3(CH_3)_3$. Bei 175—176° schmelzende Prismen, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Siedep. 274° (614). — Eine Verbindung des Methylesters mit Formamid und eine solche mit Diformamid sind bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Methylcarbylamin neben dem Isocyansäureester erhalten worden (556). Die erste Verbindung, $C_3O_3N_3(CH_3)_3 + CHO \cdot NH_2$, schmilzt unter theilweiser Sublimation bei 175°, die letztere, $C_3O_3N_3(CH_3)_3 + (CHO)_2 \cdot NH$, schmilzt bei 163° und siedet unter einem Druck von 24 Millim. bei 168°.

Dimethylcyanursäure, $C_3O_3N_3H(CH_3)_2$, wurde unter den Produkten der trocknen Destillation von Methylacetylharnstoff, $(CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_3O)$, gefunden (776). Aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirbar, die bei 222° schmelzen. Das Silbersalz ist schwer löslich und gut krystallisirbar.

Aethylester, $C_3O_3N_3(C_2H_5)_3$ (614, 564). Rhombische Prismen (618). Schmp. 95°. Siedep. 276°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und in Säuren, ziemlich reichlich auch in heissem Wasser. Durch Phosphorpentachlorid wird der Ester nicht angegriffen. Er zersetzt sich auch nicht beim Kochen mit Ammoniak. In der Kalischmelze spaltet er sich in Aethylamin und Kohlensäure (614), ebenso beim Kochen mit wässerigen Alkalien oder mit Barytlösung, wobei sich aber zunächst als Zwischenprodukte Triäthylbiuret (564) und Triäthylguanidin (563) bilden. In trocknem Chlorgas auf 150° erhitzt, bildet der Cyanursäureester ein festes, zuweilen krystallinisches Substitutionsprodukt, $C_9O_3N_3H_{11}Cl_4$ (564).

Diäthylcyanursäure, $C_3O_3N_3H \cdot (C_2H_5)_2$. Nebenprodukt von der Bereitung des Triäthylesters, bei dessen Krystallisation es in der Mutterlauge bleibt und aus deren Verdunstungsrückstand mit Barytwasser ausgekocht werden kann (564). Die Säure entsteht auch beim Erhitzen des symmetrischen Diäthylharnstoffs (620). — Rhomboëder, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Schmp. 173°. Unzersetzt flüchtig. Durch Alkalien nur schwer in Kohlensäure und Aethylamin spaltbar. Aus ihrer Lösung in Ammoniak, Alkalien oder Barytwasser scheidet sie sich unverbunden wieder aus, bildet aber ausser der bei ihrer Bereitung (617) in krystallinischen Krusten erhaltenen Bariumverbindung bestimmte Salze mit Silber, Kupfer, Blei und Quecksilberoxydul. Man erhält dieselben durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit den betreffenden Metallsalzen.

Isocyansäure-Butylester (614).

Isocyanursäure-Phenylester, $C_3O_3N_3(C_6H_5)_3$. Durch kurzes Kochen von Triphenylmelamin mit alkoholischer Salzsäure gewonnen (616). Bei 264° schmelzende Prismen, wesentlich unzersetzt flüchtig.

Isocyanursäure-Benzylester, $C_3O_3N_3(CH_2 \cdot C_6H_5)_3$. Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylchlorid auf cyansaures Silber (578). Neben Benzylurethan und Dibenzylharnstoff auch

bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Benzylalkohol entstehend (625). Schmp. 157°. Siedep. 320°. Spaltet sich in der Kalischmelze in Benzylamin und Kohlensäure.

Normale Cyanursäure (Normale Tricyansäure), $C_3N_3(OH)_3$. Die Ester dieser weder in freiem Zustande noch in Form von Salzen bekannten Säure entstehen durch Polymerisirung der normalen Cyansäureester (der Aetholine) und werden bei der Bereitung der letzteren als Neben- oder sogar als Hauptprodukte gewonnen (583). Bei der Destillation verwandeln sie sich in die Isocyanursäureester. Alkalien spalten sie in Alkohol und die gewöhnliche (Iso-)Cyanursäure.

Der Methylester, $C_3N_3O_3(CH_3)_3$, kann von dem bei der Polymerisirung des normalen Cyansäure-Methylesters gleichzeitig entstehenden Amidocyanursäuredimethylester durch Aufnehmen in Aether getrennt werden. Er krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 132° schmelzen und bei 160—170° unter Verwandlung in den Isocyanursäureester destilliren (583).

Aethylester, $C_3N_3O_3(C_2H_5)_3$ (583, 621, 622, 626). Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyanbromid in ätheralkoholischer Lösung rein gewonnen (626). Krystallisirt aus Aetheralkohol in schönen, glänzenden Prismen. Schmp. 29°. In kaltem Wasser etwas löslich. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bilden sich Nadeln mit 12 Mol. Wasser, die leicht verwittern. Unter einem Druck von 40—50 Millim. siedet der Ester bei 235°. Bei 250° geht er in den Isocyanursäureester über. Mit Bromwasser bildet er ein beim Trocknen wieder zerfallendes krystallinisches Additionsprodukt, $C_3N_3O_3(C_2H_5)_3Br_6$, (Unterschied von den Isocyanursäureestern). —

Phenylester, $C_3N_3O_3(C_6H_5)_3$ (583). Aus Cyanchlorid und Natriumphenylat erhalten. Lange, feine Nadeln, löslich in Benzol, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Aether. Schmp. 224°. Der Ester bildet sich auch bei der Destillation des Carbanilidsäureesters (627).

Amidoderivate der normalen Cyanursäure, nämlich Ester der Amidocyanursäure, $C_3N_3 \cdot NH_2 \cdot (OH)_2$, (Melanurensäureester?) und der Diamidocyanursäure, $C_3N_3(NH_2)_2 \cdot OH$, entstehen wegen der Gegenwart von Feuchtigkeit als Nebenprodukte bei der Bereitung der normalen Cyanursäureester, sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf die letzteren (583).

Amidocyanursäure-Dimethylester, $C_3N_3 \cdot NH_2 \cdot (OCH_3)_2$. Aus heissem Wasser in rhombischen Tafeln krystallisirend, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Aether. Schmp. 212°.

Die Silberverbindung, $C_3N_3 \cdot NH_2 \cdot (OCH_3)_2 + NO_3Ag$, bildet schwer lösliche Nadeln.

Amidocyanursäure-Diäthylester, $C_3N_3 \cdot NH_2 \cdot (OC_2H_5)_2$. Bei 97° schmelzende Prismen. Mit salpetersaurem Silber bildet der Ester die beiden Verbindungen: $C_7H_{12}N_4O_2 + NO_3Ag$ und $2(C_7H_{12}N_4O_2) + NO_3Ag$.

Diamidocyanursäure-Aethylester, $C_3N_3(NH_2)_2 \cdot OC_2H_5$. Bei 190—200° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Krystalle. Mit salpetersaurem Silber bilden sie eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

α-Cyanursäure und β-Cyanursäure sind zwei Isomere der Cyanursäure genannt worden, welche neben einander unter Abspaltung von Bromoform entstehen, wenn Hexabromaceton mit Harnstoff oder Biuret auf 170—180° erhitzt wird (588): $C_2O_2N_3H_5 + C_3OBr_6 = 2CHBr_3 + C_3N_3O_3H_3$. Sie lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen, worin die α-Säure viel schwerer löslich ist.

α-Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + H_2O$. Kleine, leicht verwitternde Nadeln, in heissem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem, unlöslich in Aether. 100 Thle. Alkohol lösen bei 22° 0·556 Thle. wasserfreier Säure. Aus Salpetersäure krystallisirt die Säure ohne Krystallwasser. Sie sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. In höherer Temperatur giebt sie Cyansäuredampf. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sowie durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure wird die Säure in die gewöhnliche Cyanursäure übergeführt. Mit Phosphorpentachlorid liefert sie wie diese Cyanurchlorid.

Das dreibasische Natriumsalz ist, wie das der gewöhnlichen Cyanursäure, unlöslich in heisser Natronlauge. $C_3N_3N_3HBa + 4H_2O$ fällt nieder, wenn in die heisse Lösung der Säure Barytlösung bis zur bleibenden Trübung eingetröpfelt wird. [Gewöhnliche Cyanursäure bildet hierbei $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba + 2H_2O$.]

$(C_3N_3O_3H)_2\cdot(NH_4)_2Cu$, braunvioletter, pulveriger Niederschlag. — $C_3N_3O_3\cdot NH_4\cdot Ag_2 + H_2O$, weisser Niederschlag.

β-Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3$. Krystallisirt aus heisser, wässeriger Lösung in feinen, seideglänzenden Nadeln. Unlöslich in Aether. In Alkohol und Wasser viel leichter löslich als die α-Säure. Sublimirt ohne zu schmelzen und giebt in stärkerer Hitze keine Cyansäure. Anhaltend mit Natronlauge gekocht zerfällt diese Säure fast völlig in Kohlensäure und Ammoniak.

$(C_3N_3O_3H)_2\cdot(NH_4)_2Cu$, hellvioletter Niederschlag. $C_3N_3O_3\cdot NH_4Ag_2 + H_2O$, weisser Niederschlag.

Cyanilsäure, $C_3N_3O_3 + 2H_2O$. Von Liebig (589) durch Kochen von Mellon mit Salpetersäure erhalten. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in breiten Blättern, aus Salpetersäure in vierseitigen Prismen. Beim Erhitzen giebt sie Cyansäure. Sie unterscheidet sich durch grössere Löslichkeit von der gewöhnlichen Cyanursäure, geht aber in diese über, wenn sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser daraus gefällt wird.

Cyamelid, $(CNOH)_x$ (606). Produkt der spontanen Polymerisirung der Cyansäure. Man erhält es auch durch gelindes Erwärmen gleicher Theile cyansauren Kaliums und krystallisirter Oxalsäure. Weisses, amorphes Pulver oder emailartige Masse, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Beim Erhitzen geht das Cyamelid in Cyansäure über. Von concentrirter Kalilauge wird es zu cyanursaurem Kalium gelöst. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ebenfalls zunächst Cyanursäure (594), dann Kohlensäure und Ammoniak.

Sulfocyansäuren (Thiocyansäuren), CNSH. Von den beiden möglichen Säuren dieser empirischen Zusammensetzung ist in freiem Zustande und in Form von Salzen nur eine bekannt, und zwar entspricht diese bekannte Sulfocyansäure (die Rhodanwasserstoffsäure) in ihrer Constitution trotz analoger Bildungsweise nicht der gewöhnlichen (Iso-) Cyansäure, sondern der nur in Esterform bekannten normalen Cyansäure. Umgekehrt ist es hier die Isosulfocyansäure, CS:NH, von welcher nur Ester bekannt sind. Diese mit den Rhodanestern isomeren Ester sind die sogenannten »Senföle« (s. diesen Art.).

Sulfocyansäure (Rhodanwasserstoff), CN·SH. Diese Säure wurde, nachdem sie bereits 1790 von Winterl, 1798 von Buchholz, 1804 von Rink (100) an ihrer Eisenreaction beobachtet worden war, zuerst 1808 von Porret (260) eingehender untersucht. Dieser stellte ihre qualitative, erst Berzelius 1820 (114) auch ihre quantitative Zusammensetzung fest. Letzterer führte später für das darin angenommene Radical CNS die Bezeichnung »Rhodan« ein (698) — abgeleitet von ῥόδος wegen der rothen Eisenreaction.

Salze der Sulfocyansäure (Rhodanide) können durch direkte Addition von Schwefel zu Cyaniden entstehen; so bildet sich das Kaliumsalz, wenn Cyankalium resp. Blutlaugensalz mit Schwefel geschmolzen, oder wenn concentrirte Cyankaliumlösung mit Schwefel gekocht wird. Das Kaliumsalz entsteht ferner bei längerem Kochen von Blutlaugensalz mit Schwefelkalium oder mit kohlensaurem Kalium und Schwefel (127), beim Kochen von Berlinerblau mit Schwefelkalium (260), beim Ueberleiten von Dicyan über erhitztes Kaliumdisulfid (166) und beim Auflösen von Persulfocyansäure in Cyankaliumlösung (638). —

Trifft Schwefelkohlenstoffdampf mit mässig erhitztem Natriumamid zusammen, so entsteht Rhodannatrium (253): $NaNH_2 + CS_2 = CNSNa + H_2S$. Rhodanammonium wird beim Verdampfen von Blausäure mit mehrfach Schwefelammonium gebildet (116): $CNH + (NH_4)_2S_2 = CNS(NH_4) + NH_4\cdot SH$, ebenso beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak (318): $CS_2 + 4NH_3 = CNS(NH_4) + (NH_4)_2S$. Xanthogenamid wird beim Kochen mit Barytlösung in Alkohol und Sulfocyansäure gespalten: $NH_2\cdot CS\cdot OC_2H_5 = CNSH + C_2H_5\cdot OH$ (414).

Rhodanammonium, aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstanden, ist ein Bestandtheil des Gaswassers. Kleine Mengen von Alkalirhodaniden sind im Speichel (GMELIN) und im Harn von Säugethieren (345, 397), ebenso im menschlichen Schweiss (414) gefunden worden.

Darstellung der freien Säure. Verdünnte Sulfocyansäure lässt sich aus ihren Salzen durch Destillation mit nicht überschüssiger und mindestens vierfach verdünnter Schwefelsäure gewinnen, eine stärkere wässrige Säure durch Destillation von Rhodankalium mit Phosphorsäure in concentrirter Lösung, oder besser durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser suspendirtes Rhodanquecksilber (414) oder Rhodanblei (640). Die wasserfreie Säure erhält man durch gelindes Erhitzen von Rhodanquecksilber in einem Strom von trocknem Schwefelwasserstoff (553). Beim Arbeiten mit grösseren Mengen treten hierbei Explosionen ein (414).

Die wasserfreie Sulfocyansäure ist eine farblose, sich sehr bald gelblich färbende Flüssigkeit von stechendem, an Essigsäure erinnerndem Geruch, in einer Kältemischung krystallinisch erstarrend. Eine 12·7 proc. wässrige Lösung hat bei 17° das spec. Gew. 1·04 (414), vergl. (260, 632, 633).

Durch die concentrirte Lösung wird auf Papier ein rother Fleck erzeugt, der an der Luft, namentlich beim Erwärmen, bald verschwindet (585, 857). Die wässrige Säure wirkt nicht giftig (414).

Die wasserfreie oder die concentrirte wässrige Säure zersetzt sich, namentlich in höherer Temperatur, leicht in Blausäure und Persulfocyansäure: $3CNSH = C_2N_2S_3H_2 + CNH$ (553, 612). In der Kälte scheint die wasserfreie Säure sich auch, ähnlich wie die Cyansäure, polymerisiren zu können. Das betreffende Produkt, eine feste, gelbe Substanz, ist noch nicht näher untersucht (414). Verdünnte (etwa 5 proc.), wässrige Lösungen sind monatelang haltbar. Bei der Destillation der wässrigen Säure verflüchtigt sich diese grösstentheils unverändert, aber ein Theil wird, namentlich bei Gegenwart von Mineralsäuren, zersetzt. Je nach der Concentration entstehen hierbei nach obiger Gleichung wesentlich Blausäure und Persulfocyansäure, oder Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelkohlenstoft, resp. Schwefelwasserstoff:

$$2CNSH + 2H_2O = CO_2 + CS_2 + 2NH_3 \quad \text{oder}$$
$$CNSH + 2H_2O = CO_2 + H_2S + NH_3 \quad (612).$$

Mit Schwefelwasserstoff gesättigte wässrige Sulfocyansäure zersetzt sich in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak: $CNSH + H_2S = CS_2 + NH_3$ (612). Diese letzteren Zersetzungen entsprechen derjenigen, welche die Isocyansäure durch Wasser erleidet.

Oxydationsmittel wie Uebermangansäure bilden aus der Sulfocyansäure Schwefelsäure und Blausäure (631). Chlor oder Salpetersäure erzeugen unter heftiger Reaction Pseudoschwefelcyan. Mit Zink und Salzsäure entstehen Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Methylamin und Trithioformaldehyd (617). Beim Erwärmen der Sulfocyansäure oder ihrer Alkalisalze mit mässig concentrirter Schwefelsäure werden Ammoniak und Kohlenoxysulfid gebildet (619): $CNSH + H_2O = NH_3 + CSO$. Organische Säuren liefern neben Kohlenoxysulfid die Säureamide oder

Nitrile (628, 629): $CNSH + C_2H_3O \cdot OH = CSO + C_2H_3O \cdot NH_2$. Wird Eisessig mit Rhodanammonium auf höchstens 80° erwärmt, so entsteht als Zwischenprodukt zunächst eine Acetylpersulfocyansäure (630).

Die Salze der Sulfocyansäure sind zum grössten Theil löslich. Unlöslich sind diejenigen von Blei, Silber, Kupfer und Quecksilber. Die Lösung des Eisenrhodanids ist höchst intensiv blutroth gefärbt. Man benutzt daher Eisenoxydsalze zur Erkennung löslicher Rhodanide und umgekehrt. Die Färbung entsteht auch in mässig stark mit Salzsäure angesäuerter Lösung. Alkalisalze der Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. a. verhindern die Rothfärbung (634), die Alkalirhodanide lassen sich im trocknen Zustande bei Luftabschluss sehr stark erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Bei Luftzutritt entweicht schweflige Säure und es entstehen schwefelsaure und cyansaure Salze. Die Rhodanide der Schwermetalle zersetzen sich in der Hitze, wobei gewöhnlich Schwefel und Schwefelkohlenstoff sich verflüchtigen und ein Gemenge von Schwefelmetall und Mellon zurückbleibt. Das letztere liefert endlich in starker Glühhitze Dicyan und Stickstoff. Die genannten unlöslichen Rhodanide werden durch Schwefelwasserstoff leicht und vollständig zersetzt (635, 636). Das Quecksilberrhodanür wird auch durch Salzsäure und durch lösliche Chloride leicht zerlegt (414), Rhodansilber dagegen von verdünnten Lösungen solcher Chloride oder Bromide nicht oder nur theilweise angegriffen. Umgekehrt wird Chlorsilber in ammoniakalischer Lösung durch Rhodanammonium vollständig in Silberrhodanid übergeführt (637).

Bildungswärme von Rhodaniden: (705).

Lösliche Rhodanide können mittelst Normalsilberlösung in gleicher Weise wie lösliche Chloride quantitativ bestimmt werden (639). Andererseits findet das Rhodanammonium Anwendung in der volumetrischen Analyse zur Bestimmung von Silber, Kupfer, Quecksilber, sowie der Halogene und des Cyans (637). Es kann ebenfalls zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe benutzt werden (640).

Rhodanammonium, $CN \cdot SNH_4$. Das Salz wird zweckmässig gewonnen durch Erwärmen von Blausäure mit mehrfach Schwefelammonium (116) oder von alkoholischem Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff (318, 641, 642). Gélis gab für die fabrikmässige Darstellung ein Verfahren an, nach welchem man wässriges Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff ohne Verwendung von Alkohol, aber unter Zusatz von etwas emulsionirend wirkendem fetten Oel auf einander einwirken lässt und von der entstandenen Lösung des Rhodanammoniums die noch vorhandenen flüchtigen Schwefelverbindungen abdestillirt (643), vergl. (285).

Grosse Tafeln vom spec. Gew. 1·3075 bei 13° (463). Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfliesslich. Schmp. 159° (644). Längere Zeit bis nahe über seinen Schmelzpunkt erhitzt geht das Salz in den isomeren Sulfoharnstoff über (644, 645). In höherer Temperatur (180—190°) tritt Spaltung in Rhodanguanidin und sulfokohlensaures Ammoniak ein (646, 645). Bei 230—250° entstehen Thioprussiamsäuren (647). In noch höherer Temperatur bildet sich Melam und schliesslich Mellon (648).

100 Thle. Wasser lösen bei 0° 122·1, bei 20° 162·2 Thle. Rhodanammonium (649). Bei der Auflösung tritt sehr starke Temperaturerniedrigung ein (649, 650, 705). Bildungswärme: (705). Verschiedene Metalloxyde (HgO, ZnO, Ag_2O) werden von der Lösung des Salzes zu krystallisirbaren Doppelrhodaniden gelöst (651). Mit Quecksilbercyanid entsteht die in Nadeln krystallisirende Verbindung $CNS \cdot NH_4 + Hg(CN)_2$ (652).

Durch Zusammenschmelzen von Rhodanammonium mit Chloralhydrat und Krystallisiren des in Wasser nicht löslichen Theils aus heissem Alkohol wurden lange, farblose Nadeln einer Verbindung $C_5H_5Cl_6N_3S$ erhalten (765).

Rhodankalium, CNSK. Darstellung: Man schmilzt 32 Thle. Schwefel mit 17 Thln. kohlensaurem Kalium zum Hepar, trägt 46 Thle. entwässertes Blutlaugensalz ein, erhält im

Schmelzen, bis die Reaction auf Blutlaugensalz sich nicht mehr zeigt, verstärkt schliesslich das Feuer, um alles unterschwefligsaure Salz in schwefelsaures zu verwandeln, zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus, neutralisirt mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne und krystallisirt aus Alkohol (653), vergl. (654—656).

Fabrikmässig lässt sich das Salz wie das Rhodanammonium nach der GÉLIS'schen Methode gewinnen, indem vor der Destillation Schwefelkalium zugesetzt wird (657). Nach FLECK (658) fabricirt man es durch Eintragen eines Gemenges von Schwefel, Kohle und schwefelsaurem Ammoniak in eine Schmelze aus Pottasche und Schwefel: $SO_4(NH_4)_2 + C + S = CNS \cdot NH_4 + SO_2 + 2H_2O$ und $2CNS \cdot NH_4 + K_2S = 2CNSK + (NH_4)_2S$.

Gewinnung aus dem Ammoniakwasser und aus der LAMING'schen Mischung der Gasfabriken: S. (659).

Das Salz krystallisirt besonders gut aus heissem Weingeist in etwas zerfliesslichen, langen, salpeterähnlichen, gestreiften Prismen. Spec. Gew. 1·886—1·906 (660). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 177·2 Thle., bei 20° 217·0 Thle. (649). Lösungswärme: (705). Beim Mischen von 150 Thln. des Salzes mit 100 Thln. Wasser von 10·8° erniedrigt sich die Temperatur auf — 23·7° (649). Schmp. 161·2° (661). Das geschmolzene Salz färbt sich bei weiterem Erhitzen im Porcellantiegel braun, dann grün, schliesslich indigblau, wird aber beim Erkalten wieder farblos (662). Das Rhodankalium und ähnliche Rhodanide wirken nicht giftig (663, 414).

Doppelverbindungen: $CNSK + Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (664, 652, 665). — $2CNSK + HgJ_2 + 2H_2O$ (665).

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf alkoholische Rhodankaliumlösung wurde eine in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_8H_{18}N_4S_4O$ erhalten (766).

Rhodannatrium, CNSNa. Zerfliessliche, rhombische Tafeln (666, 656). — $CNSNa + Hg(CN)_2$ (652).

Rhodanlithium, CNSLi. Sehr zerfliessliche Blätter (414).

Rhodancalcium, $(CNS)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt nur schwierig (666). — $(CNS)_2Ca + 2Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (652), vergl. (664). — Rhodanstrontium, $(CNS)_2Sr + 3H_2O$. Warzenförmige Massen (666). — $(CNS)_2Sr + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (652). — Rhodanbarium, $(CNS)_2Ba + 2H_2O$. Lange Nadeln (666). — $(CNS)_2Ba + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (652), vergl. (703). — Rhodanmagnesium, $(CNS)_2Mg + 4H_2O$ (666). — $(CNS)_2Mg + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (652). (Die Rhodanide von Ca, Sr, Ba, Mg sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie zerfliessen an der Luft, beginnen unter'm Exsiccator zu verwittern, werden aber erst weit über 100° wasserfrei.)

Rhodanberyllium (414, 676). — Rhodanzink, $(CNS)_2Zn$. Aus Alkohol gut krystallisirbar (666). Aus seiner ammoniakalischen Lösung scheidet sich die Verbindung $(CNS)_2Zn + 2NH_3$ in rhombischen Prismen ab, welche durch Wasser in Zinkoxyd und Rhodanammonium zerlegt werden (666, 651). — $(CNS)_2Zn + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$. — $(CNS)_2Zn + 2Hg(CN)_2 + 3NH_3$ (652). — Rhodancadmium, $(CNS)_2Cd$. Kleine, glänzende Krystalle (666). — $(CNS)_2Cd + 2NH_3$ (666). — $(CNS)_2Cd + 2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (652).

Quecksilberrhodanür, $(CNS)_2Hg_2$ (553, 667). Aus Quecksilberoxydulsalzen und Rhodankalium wird meistens ein grauer, aus metallischem Quecksilber und Rhodanid bestehender Niederschlag erhalten (414). Nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von sehr verdünntem, etwas saurem salpetersauren Quecksilberoxydul verwandelt sich jener Niederschlag bei längerem Stehen in weisses Quecksilberrhodanür. Von heisser Salzsäure, sowie von Rhodankaliumlösung wird es unter Abscheidung von Quecksilber gelöst (665).

Quecksilberrhodanid, $(CNS)_2Hg$. Aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und Rhodankalium als weisser, im Ueberschuss beider Salze löslicher Niederschlag zu erhalten (414, 665). Etwas löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, aus letzterem in Blättchen, aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirbar. Von löslichen Chloriden wird es unter Umsetzung leicht gelöst. Bei der Zersetzung durch Erhitzen bläht sich die Masse zu äusserst voluminösen, wurmförmigen Gebilden auf (»Pharaoschlangen«). Bei Luftabschluss sind die Produkte der bei 165° eintretenden Zersetzung Schwefelkohlenstoff, Schwefelquecksilber und Mellon (414).

$(CNS)_2Hg + 2CNSH$. Gelbe Nadeln (414). — $(CNS)_2Hg + 3HgO$ (651). — $CNS \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2$ (668). — $(CNS)_2Hg + 2CNS \cdot NH_4$ (651). — $2(CNS)_2Hg + 3NH_3 + H_2O$(?)

(651). — $(CNS)_2Hg + CNK + 2H_2O$ (664, 667, 665). Perlmutterglänzende Blättchen oder feine Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. — $(CNS)_2Hg + (CNS)_2Zn$ (669). — $CNS{\cdot}Hg{\cdot}NH_2 + HgO$ (667, 665, 651). — Rhodanaluminium. Die Lösung trocknet unter theilweiser Zersetzung zu einer gummiartigen Masse ein (666).

$(CNS)_3Ce + 7H_2O$ (342). — $(CNS)_3Ce + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$ (342).
$(CNS)_3Y + 6H_2O$ (250). — $(CNS)_3Y + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$ (670).
$(CNS)_3Er + 6H_2O$ (250). — $(CNS)_3Er + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$ (670).
$(CNS)_3La + 7H_2O$ (346). — $(CNS)_3La + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$ (346).
$(CNS)_3Di + 6H_2O$ (681).

Rhodanblei, $(CNS)_2Pb$, scheidet sich aus den gemischten Lösungen von Rhodankalium und neutralem essigsauren Blei allmählich in stark glänzenden, gelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, durch heisses in freie Säure und das gelbe, pulvrige, basische Salz $CNS{\cdot}PbOH$ zerlegt werden (671). Monoklin. Spec. Gew. 3·82 (672). Die basische Verbindung wird auch direkt aus Rhodankalium durch Bleiessig als weisser, käsiger, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag gefällt.

Thalliumrhodanür, CNSTl (673, 414). Weisser Niederschlag, aus heissem Wasser in dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirend. Quadratisch (674).

Kaliumthalliumrhodanür. Grosse, glänzende Prismen (690).

Zinnrhodanür, $(CNS)_2Sn$. Citronengelb, löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung reflektirt das Licht blau (675).

Rhodanwismuth, $(CNS)_3Bi$. Die orangerothe Lösung des Wismuthhydroxyds in Sulfocyansäure setzt beim Verdampfen ein gelbes, pulvriges, basisches Salz ab, worauf bei weiterem Verdunsten das normale Salz als dunkel orangerothes Pulver niederfällt (666).

Chromrhodanid, $(CNS)_6Cr_2$. Schwarzgrüne, amorphe, zerfliessliche Masse (675).

Eine Reihe von Doppelverbindungen, die Chromidrhodanide (677) leiten sich von der Chromidsulfocyansäure, $(CNS)_{12}Cr_2H_6$, ab, von welcher man eine dunkel weinrothe, stark saure Lösung aus ihrem Blei- oder Silbersalz durch Schwefelwasserstoff gewinnen kann. In fester Form ist die freie Säure nicht bekannt; die Lösung zersetzt sich beim Verdampfen in Chromrhodanid und Sulfocyansäure. — $(CNS)_{12}Cr_2K_6 + 8H_2O$ gewinnt man durch zweistündiges Erhitzen von 6 Thln. Rhodankalium mit 5 Thln. Chromalaun in mässig concentrirter Lösung, Ausfällung der schwefelsauren Salze durch Alkohol, Verdunsten des Filtrats und Umkrystallisiren aus Alkohol. Fast schwarze, im durchfallenden Licht rubinrothe Krystalle des quadratischen Systems, bei 110° wasserfrei werdend. Die Lösung des Salzes wird durch kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium nicht, durch verdünnte Natronlauge erst beim Erwärmen gefällt, beim Verdampfen mit Salzsäure aber vollständig zu Chlorkalium und Chromchlorid zersetzt. — $(CNS)_{12}Cr_2(NH_4)_6 + 8H_2O$. — $(CNS)_{12}Cr_2Na_6 + 14H_2O$. — $(CNS)_{12}Cr_2Ba_3 + 16H_2O$. — $(CNS)_{12}Cr_2Ag_6$. — $(CNS)_{12}Cr_2Pb_3 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$ (677).

Für die Darstellung einer Reihe complicirterer Chromverbindungen, der »Chromammoniumrhodanide«, ist das Ausgangsmaterial ein Ammoniaksalz $(CNS)_8H_2N_4(H_{10}Cr_2)(NH_4)_2$. Für die Gewinnung dieses Salzes trägt man in geschmolzenes Rhodanammonium so lange gepulvertes dichromsaures Kalium ein, bis die Masse fest wird, behandelt das Produkt mit heissem Wasser und bringt in das rubinrothe Filtrat Stücke von Salmiak, worauf sich die Verbindung in kleinen, granatrothen Schuppen oder in Rhombendodekaedern abscheidet (678), vergl. (679). Das Salz löst sich auch in Weingeist und in Aether. Es schmeckt sehr bitter. Längere Zeit mit Wasser erhitzt zerfällt es in Rhodanammonium, Chromrhodanid und etwas Chromoxyd. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien wird es leicht zersetzt.

Die Kaliumverbindung, $(CNS)_8H_2N_4(H_{10}Cr_2)K_2$, (bei 100° wasserfrei) erhält man aus dem Ammoniaksalz durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heissem Wasser. Rubinrothe Blätter oder Würfel. — Das entsprechende Natriumsalz krystallisirt in fettglänzenden Schuppen. — Mit verschiedenen Schwermetallsalzen geben die obigen löslichen Salze Niederschläge: $(CNS)_8H_2N_4(H_{10}Cr_2)Hg$. Rosenrothe, flockige Fällung. — $(CNS)_8H_2N_4(H_{10}Cr_2)Cu_2$ entsteht bei der Fällung durch Kupfervitriol und schweflige Säure als gelber, pulvriger Niederschlag. — Silbersalze werden rosenroth,

Bleisalze gelblich roth gefällt. — Aus der Quecksilberverbindung wurde durch Schwefelwasserstoff die freie Säure $(CNS)_8H_4N_4(H_{10}Cr_2)$ gewonnen, deren tiefrothe Lösung bei vorsichtigem Verdunsten zu einer rothen, amorphen Masse eintrocknet (678).

Molybdänrhodanid, $(CNS)_3Mo$ (?), ist in Wasser und in Aether mit höchst intensiver, dunkel carminrother Farbe löslich. (Empfindliche Reaction auf Molybdän) (680). — Ueber eine Quecksilberverbindung desselben s. (697).

Manganrhodanür, $(CNS)_2Mn + 3H_2O$ (666).

Eisenrhodanür, $(CNS)_2Fe + 3H_2O$ (682). Ziemlich grosse, grüne Prismen, die sich, wie ihre farblose Lösung, an der Luft schnell roth färben. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(CNS)_2Fe + (CNS)_2Hg$ (669).

Eisenrhodanid, $(CNS)_6Fe_2 + 3H_2O$ (669). Kleine, schwarzrothe, würfelartige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen sind höchst intensiv blutroth gefärbt. [Reaction auf lösliche Rhodanide oder auf Eisenoxydsalz vergl. (634, 669, 683, 684)]. Aus einer mit überschüssigem Rhodanammonium versetzten Eisenoxydsalzlösung wird durch Zusatz von doppelt kohlensaurem Natrium bis zur Entfärbung alles Eisen gefällt. Es lässt sich auf diesem Wege quantitativ von Kobalt und Nickel trennen (640). — Quecksilber-Eisenrhodanid (?) (697).

Kobaltrhodanür, $(CNS)_2Co[+ \frac{1}{2}H_2O$? (666)], dunkelviolette Prismen (682). Die verdünnte wässerige Lösung ist rosenroth; beim Concentriren färbt sie sich schliesslich tief blau. Alkoholische oder ätherische Lösungen zeigen auch bei grosser Verdünnung eine intensiv blaue Färbung, die zur Erkennung des Kobalts (685), sowie zu seiner quantitativen Bestimmung auf optischem Wege (686) benutzt werden kann. — $(CNS)_2Co + (CNS)_2Hg$ (669). Indigoblaue Prismen. [Vergl. (697).]

Nickelrhodanür, $(CNS)_2Ni + \frac{1}{2}H_2O$ (666). Gelbliches, krystallinisches Pulver. — $(CNS)_2Ni + 4NH_3$ (666). Blaue Krystalle. — $(CNS)_2Ni + (CNS)_2Hg + 2H_2O$. Himmelblaue Nadeln (669).

Uranrhodanür, $(CNS)_2U$, und Uranrhodanid (?) (695).

Kupferrhodanür, $(CNS)_2Cu_2$ (666). Durch Fällung einer mit Eisenvitriol oder mit schwefliger Säure versetzten Lösung von Kupfervitriol mit Rhodankalium zu gewinnen. Weisses, körniges Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak. Seine Unlöslichkeit wird für die quantitative Bestimmung des Kupfers (687, 688), sowie für die Gewinnung von Rhodanverbindungen aus Gaswasser (703) verwerthet.

Kupferrhodanid, $(CNS)_2Cu$ (666, 689). Sammetschwarzer, krystallinischer Niederschlag, zu erhalten durch Fällung einer mässig concentrirten, luftfrei gekochten und mit wenig überschüssiger Schwefelsäure versetzten Lösung von Rhodankalium mit gesättigter Kupfervitriollösung. Durch kaltes Wasser wird die Verbindung allmählich, durch heisses schnell zersetzt unter Bildung von Rhodanür, Sulfocyansäure, Blausäure und Schwefelsäure. — $(CNS)_2Cu + 2NH_3$. Blaue Nadeln (666).

Kupferrhodanürrhodanid, $(CNS)_4Cu \cdot Cu_2$, scheidet sich als gelbes, amorphes Pulver aus, wenn eine Lösung von Kupferrhodanid in warmer, alkoholischer Rhodankaliumlösung in mässiger Wärme verdampft wird (689).

Rhodansilber, CNSAg. Weisser, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Sauren, löslich in Ammoniak und den Alkalirhodaniden. Auch löslich in salpetersaurem Quecksilberoxyd (691). — $CNSAg + NH_3$ (692, 361), vergl. (693). Wird aus einer Lösung von Rhodansilber in Rhodanammonium durch wässriges Ammoniak in glänzenden Blättchen gefällt, die an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak verlieren. — $CNSAg + CNS \cdot NH_4$ (693, 651). — CNSAg + CNSK. Rhombische Octaeder, welche, wie das vorige Doppelsalz, durch Wasser unter Abscheidung von krystallinischem Rhodansilber zersetzt werden (689).

Goldrhodanür, nur in Verbindungen bekannt. $CNSAu + NH_3$ wird aus dem Kaliumdoppelsalz durch Ammoniak als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich am Licht schwärzt und an heisses Wasser unter Zurücklassung eines grünen Pulvers Ammoniak abgiebt. — CNSAu + CNSK. Zu einer auf 80° erwärmten Rhodankaliumlösung tröpfelt man neutrales Goldchlorid, so lange sich der entstehende Niederschlag wieder löst. Beim Verdunsten krystallisirt das Doppelsalz in langen, strohgelben Prismen. Seine Lösung giebt mit Schwermetallsalzen Niederschläge (696). — CNSAu + CNSAg (696).

Goldrhodanid. Nur in Verbindungen bekannt. $(CNS)_3Au + CNSK$ entsteht als voluminöser, orangerother Niederschlag, wenn zu überschüssig bleibendem Rhodankalium in der Kälte neutrales Goldchlorid gesetzt wird. Aus der etwas erwärmten Flüssigkeit krystallisirt es zum Theil in feinen, orangerothen Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Wasser wirkt zersetzend (696). — $(CNS)_3Au + CNSNa$ (759). Ueber ein Eisendoppelsalz s. (697).

Rhodanverbindungen des Platins (699).

Platinrhodanür, $(CNS)_2Pt$, ist vielleicht die rothe bis braune, unlösliche Verbindung, welche unter den Produkten der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf verschiedene Doppelrhodanide des Platins beobachtet wurde. Im Uebrigen sind nur Doppelverbindungen des Platinrhodanürs und des Platinrhodanids bekannt, welche als Salze der Säuren $(CNS)_4PtH_2$ und $(CNS)_6PtH_2$ betrachtet werden können. Diese Doppelverbindungen zeichnen sich durch lebhafte gelbe bis rothe Färbung aus. Sie sind sehr leicht entzündlich und entwickeln bei gelindem Erhitzen einen eigenartigen Geruch.

Die Säure, $(CNS)_4PtH_2$ [$= (CNS)_2Pt + 2CNSH$], kann aus ihrem Bariumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, ihre Lösung aber selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung verdunstet werden. Ihr Kaliumsalz, $(CNS)_2Pt + 2CNSK$, wird erhalten durch Auflösen gleicher Theile Rhodankalium und Kaliumplatinchlorür in möglichst wenig heissem Wasser. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt. Mikroskopische, sechsseitige Prismen von schön rother Farbe. Die Lösung fällt Kupfersalze purpurschwarz; mit Silberlösung giebt sie einen blassgelben Niederschlag von $(CNS)_2Pt + 2CNSAg$. — Auf Zusatz von verdünntem Ammoniak zur Lösung des Kaliumsalzes wird diese hellgelb und durchsetzt sich mit langen, blassgelben, rhombischen Prismen der schwer löslichen Verbindung $(CNS)_2Pt + 2NH_3 = (CNS \cdot NH_3)_2Pt$ (Rhodanplatosammonium). Dieselbe schmilzt bei 100—110° zu einer granatrothen Flüssigkeit, die bei 180° noch nicht zersetzt wird. Die polymere Verbindung, $(CNS)_4Pt_2 + 4NH_3$, wird aus dem Kaliumsalz durch eine Lösung von Diplatosammoniumchlorid als fleischfarbener Niederschlag gefällt. —

Platinrhodanidverbindungen. Die Säure, $(CNS)_6PtH_2$ [$= (CNS)_4Pt + 2CNSH$], kann aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff frei gemacht werden, aber ihre rothe Lösung zersetzt sich beim Verdunsten.

Kaliumsalz, $(CNS)_4Pt + 2CNSK$. Trägt man in eine erwärmte Lösung von 5 Thln. Rhodankalium 4 Thle. Kaliumplatinchlorid ein, so krystallisirt aus der heiss filtrirten, sehr intensiv rothen Lösung das Kaliumsalz in grossen, rothen, sechsseitigen Tafeln, vergl. (700), die aus Alkohol umkrystallisirt werden können [$+ 2H_2O$, s. (393, 694)]. — Ammoniaksalz, $(CNS)_4Pt + 2CNS \cdot NH_4$. Carmoisinrothe, sechsseitige Tafeln, vergl. (697). Das Natriumsalz krystallisirt gut in grossen, granatrothen Tafeln, das Bariumsalz in dunkelrothen, flachen Prismen. — Kupfersalz: Ziegelrother Niederschlag. — $(CNS)_4Pt + (CNS)_2Fe$, schwarze, krystallinische Fällung. — $(CNS)_4Pt + (CNS)_2Pb$. In schwer löslichen, schön goldglänzenden, hexagonalen Tafeln fällbar, die sich beim Umkrystallisiren zersetzen. — $(CNS)_4Pt + (CNS)_2Pb + PbO$, rother, unloslicher Niederschlag. — $(CNS)_4Pt + (CNS)_2Hg_2$, tief orangegelber Niederschlag. — $(CNS)_4Pt + 2CNSAg$, orangegelber Niederschlag. — $(CNS)_4Pt + 2CNSAg + 2CNSK$.

Palladiumdoppelrhodanide (701) lassen sich wie die entsprechenden Platinverbindungen gewinnen. Kaliumpalladiumrhodanür bildet dunkelrothe Nadeln, Kaliumpalladiumrhodanid grosse, rubinrothe Krystalle. $(CNS)_2Pd + 2NH_3$, rothbraune Nadeln.

Rhodanide organischer Basen. Sulfocyansaures Aethylamin, $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot CNSH$, und sulfocyansaures Amylamin entstehen beim Erhitzen der salzsauren Aminbasen mit Rhodankalium. Sie werden durch Hitze nicht in Sulfoharnstoffe verwandelt (702). —

Sulfocyansaures Aethylendiamin, $C_2H_4 \cdot N_2H_4 \cdot (CNSH)_2$ (704). Grosse, durchsichtige Prismen, leicht löslich in Alkohol, äusserst leicht in Wasser, bei 145° schmelzend und dabei in Rhodanammonium und Aethylensulfoharnstoff zerfallend. — Sulfocyansaures Anilin, aus Anilin und der freien Säure gewonnen, wird selbst bei 190° nicht in Phenylharnstoff verwandelt, obgleich letzterer sich bildet, wenn Rhodankalium mit salzsaurem Anilin auf 100° erhitzt wird (702).

Rhodanverbindungen der Alkaloide, s. diese.

Ester der Sulfocyansäure (Rhodanester). Diese mit den Senfölen $CS \cdot NR$

isomeren Ester von der allgemeinen Formel $CN \cdot SR$ erhält man durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen (706), durch Erhitzen desselben mit Halogenalkylen (714, 717), bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Metallmercaptide (707, 708): $C_2H_5 \cdot SM + CNCl = MCl + CN \cdot SC_2H_5$ und beim Erhitzen der Thiocarbaminsäureester (Xanthogenamide) oder der damit isomeren Carbaminthionsäureester mit Phosphorsäureanhydrid (709): $NH_2 \cdot CS \cdot OC_2H_5$ (resp. $NH_2 \cdot CO \cdot SC_2H_5) = H_2O + CN \cdot SC_2H_5$.

Die Rhodanester sind farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten von eigenthümlich lauchartigem, aber nicht stechendem Geruch. Von dem Methylester ist bekannt, dass er bei 180—185° in das isomere Senföl übergeht, und der Allylester erleidet dieselbe Umwandlung allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Zersetzungen der Rhodanester sind namentlich von HOFMANN untersucht und mit denen der isomeren Senföle verglichen worden (710). Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure werden die Rhodanester in Sulfonsäuren übergeführt (711): $CN \cdot SC_2H_5 + O_2 + H_2O = C_2H_5 \cdot SO_3H + CNH$. Nascirender Wasserstoff spaltet sie in Mercaptane und Blausäure: $CN \cdot SC_2H_5 + H_2 = C_2H_5 \cdot SH + CNH$. Die Blausäure wird weiter in Methylamin übergeführt. Gleichzeitig entstehen durch eine Nebenreaktion Alkylsulfid, Ammoniak, Methan und Schwefelwasserstoff: $2CN \cdot SC_2H_5 + 8H_2 = (C_2H_5)_2S + 2NH_3 + 2CH_4 + H_2S$ (710). Bei der Spaltung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhält man Sulfid, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, die als weitere Zersetzungsprodukte von Mercaptan und Cyansäure zu betrachten sind: $CN \cdot SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5 \cdot SH + CNOH$ (710). Concentrirte Schwefelsäure erzeugt zunächst Dithiokohlensäureester, Kohlensäure und Ammoniak: $2CN \cdot SC_2H_5 + 3H_2O + SO_4H_2 = CO(SC_2H_5)_2 + CO_2 + SO_4(NH_4)_2$ (712). Der Dithiokohlensäureester liefert in einer zweiten Phase der Zersetzung Sulfid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff: $CO(SC_2H_5)_2 + H_2O = (C_2H_5)_2S + CO_2 + H_2S$ (710). Metallisches Natrium spaltet die Rhodanester glatt in Cyanid und Alkyldisulfid: $2CN \cdot SC_2H_5 + 2Na = 2CNNa + (C_2H_5)_2S_2$ (710). Beim Erhitzen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge entstehen Alkyldisulfid, Cyankalium und cyansaures Kalium, resp. deren Zersetzungsprodukte (713). Wässriges Ammoniak veranlasst dementsprechend die Bildung von Alkyldisulfid, ameisensaurem Ammoniak und Harnstoff (716). Weingeistiges Schwefelkalium bildet Alkylsulfid und Rhodankalium: $2CN \cdot SC_2H_5 + K_2S = 2CNSK + (C_2H_5)_2S$ (714). Schwefelwasserstoff wird namentlich bei 100° von den Rhodanestern leicht absorbirt und bildet damit Thiocarbaminsäureester: $CN \cdot SC_2H_5 + H_2S = NH_2 \cdot CS \cdot SC_2H_5$ (715, 709).

Die Rhodanester absorbiren bei 0° Brom- und Jodwasserstoff und bilden damit krystallisirbare Verbindungen, die durch Wasser sofort wieder zersetzt werden (717).

Methylrhodanid, $CN \cdot SCH_3$ (706). Es entsteht auch (neben Trimethylsulfinbromid) beim Erhitzen von Methylsulfid mit Bromcyan (718). Siedep. 132·9° bei 757·2 Millim. Spec. Gew. 1·0879 bei 0° (719). Trocknes Chlorgas erzeugt, namentlich am Sonnenlicht, Cyanurchlorid, Perchlormethylsulfid und Tetrachlorkohlenstoff (720). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° entsteht Trimethylsulfinjodid (718). Bei 180—185° verwandelt sich das Methylrhodanid theils in das isomere Senföl, theils in den polymeren Thiocyanursäuremethylester (721).

Aethylrhodanid, $CN \cdot SC_2H_5$ (706). Siedep. 141—142° (722), 146° (corrig.) (723). Spec. Gew. 1·033 bei 0°, 0·870 bei 146° (723). Mit Thiacetsäure addirt sich das Aethylrhodanid zu Acetyldithiocarbaminsäureester, $C_2H_3O \cdot NH \cdot CS \cdot SC_2H_5$ (725). In alkoholischer

Lösung mit Salzsäuregas behandelt geht es durch Wasseraufnahme in Isothiurethan, $NH_2\cdot CO\cdot SC_2H_5$, über (726). — $CN\cdot SC_2H_5 + 2HBr$. — $CN\cdot SC_2H_5 + HJ$ (?) (717).

Monochloräthylrhodanid, $CN\cdot SCH_2\cdot CH_2Cl$. Durch Kochen von Aethylenchlorobromid mit alkoholischer Rhodankaliumlösung erhalten (724). Farbloses Oel von unangenehmem Geruch, welches bei 202—203° siedet und sich über 210° zersetzt. Rauchende Salpetersäure oxydirt die Verbindung zu Chloräthylsulfonsäure. Mit schwefligsaurem Natrium entsteht das Natriumsalz der Rhodanäthylsulfonsäure, $CNS\cdot C_2H_4\cdot SO_3H$ (763).

Propylrhodanid, $CN\cdot SCH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Siedep. 163° (727).

Isopropylrhodanid, $CN\cdot SCH(CH_3)_2$. Siedep. 152—153° bei 754 Millim. Spec. Gew. 0·989 bei 0°, 0·974 bei 15° (728), vergl. (729).

Isobutylrhodanid, $CN\cdot SC_4H_9$. Siedep. 174—176° (730).

Isoamylrhodanid, $CN\cdot SC_5H_{11}$. Siedep. 197° (731), vergl. (732).

α-Hexylrhodanid, $CN\cdot SC_6H_{13}$. Aus Rhodankalium und Hexylchlorid (aus Petroleumätherhexan). Siedep. 215—220°. Spec. Gew. 0·922 bei 12° (733).

Secundär-Hexylrhodanid, $CN\cdot SC_6H_{13}$. Aus Rhodankalium und Hexyljodid (aus Mannit). Siedep. 206—207·5° (734).

Secundär-Octylrhodanid, $CN\cdot SC_8H_{17}$. Aus Rhodankalium und Octyljodid (aus Ricinusöl). Siedep. 242° (735).

Methylenrhodanid, $(CNS)_2CH_2$. Aus Rhodankalium und Methylenjodid. Nadeln oder rhombische Blättchen, bei 102° schmelzend, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser (736).

Aethylenrhodanid, $(CNS)_2C_2H_4$. Aus Rhodankalium und Aethylenchlorid (737, 738) oder Aethylenbromid (739). Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in rhombischen Tafeln. Schmp. 90°. Bei vorsichtigem Erhitzen z. Thl. unzersetzt sublimirbar. Der Dampf reizt zu Thränen und verursacht Niesen. Durch mässig concentrirte Salpetersäure wird das Aethylenrhodanid zu Aethylendisulfonsäure oxydirt (738). Triäthylphosphin entzieht ihm den Schwefel und bildet Aethylenhexäthyldiphosphoniumcyanid: $(CNS)_2C_2H_4 + 4P(C_2H_5)_3 = 2P(C_2H_5)_3S + C_2H_4[P(C_2H_5)_3\cdot CN]_2$ (740). Beim Behandeln des Aethylenrhodanids mit Jodwasserstoff oder mit Zinn und Salzsäure entstehen nach der Gleichung: $(CNS)_2C_2H_4 + H_2 + HCl = C_3H_6NS_2Cl + CNH$ die Rhodanäthylsulfinsalze, wie $CNS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH_2Cl$, deren Base im freien Zustande nicht existenzfähig ist (739).

Dargestellt wurden ausser jenem Chlorid und seinen Doppelverbindungen $2C_3H_6NS_2Cl + SnCl_2$ und $2C_3H_6NS_2Cl + PtCl_4$ die Salze: $C_3H_6NS_2J$, — $C_3H_6NS_2\cdot NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, — $(C_3H_6NS_2)_2SO_4$ und $C_3H_6NS_2\cdot SCN$ (739).

Beim Erwärmen des Aethylenrhodanids mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium entstehen zwei Natriumsalze von der Zusammensetzung $CH_4NS_3O_{10}Na_3$ und $C_4H_{10}S_9O_{12}Na_4$ (?) (739).

Allylrhodanid, $CN\cdot SC_3H_5$. Dieser mit dem gewöhnlichen Senföl isomere Ester wird erhalten durch Behandeln von Bleiallylmercaptid mit ätherischer Cyanchloridlösung (708) oder durch Zersetzung von Rhodanammonium mit Allylbromid in alkoholischer Lösung bei 0° (728). Lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei ungefähr 161° siedet, aber beim Sieden sehr bald, allmählich sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Senföl übergeht. Spec. Gew. 1·071 bei 0°, 1·056 bei 15° (728). Alkoholische Kalilauge spaltet das Allylrhodanid in Rhodankalium und Allylmercaptan. Natriumamalgam bildet Schwefelnatrium und Isocyanallyl (708). Mit Zink und Salzsäure entstehen Allylmercaptan und Blausäure (728).

Glycerylrhodanid (Allyltrirhodanid), $(CNS)_3C_3H_5$. Aus Tribromhydrin und Rhodankalium erhalten. Geruch- und geschmacklose Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, bei 126° schmelzend, bei stärkerem Erhitzen verkohlend (741).

Phenylrhodanid, $CNS\cdot C_6H_5$. Bildet sich bei der Behandlung von schwefelsaurem Diazobenzol mit Sulfocyansäure, wird aber zweckmässiger aus Bleiphenylmercaptid (Thiophenolblei) und Cyanchlorid gewonnen (707). Bei 231° (corrig.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·155 bei 17·5°. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat bildet Rhodankalium und Thiophenol.

Phenylenrhodanid, $(CNS)_2C_6H_4$ (1, 3). Resorcinrhodanid. Aus Thioresorcinblei und Cyanjodid gewonnen (743). Farblose, glasglänzende Nadeln, bei 54° schmelzend, leicht löslich

in Benzol, Aether und heissem Alkohol. Giebt mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroderivat, $(CNS)_2 \cdot C_6H_3 . NO_2$, welches aus heissem Alkohol in kurzen, gelben, bei 150—150·5° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Benzylrhodanid, $CNS \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. S. unter »Benzylverbindungen«.

Styroldirhodanid, $C_6H_5 \cdot CH(SCN) \cdot CH_2 \cdot SCN$. Aus dem entsprechenden Styroldibromid und Rhodankalium gewonnen. Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, die bei 101—102° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Es verbindet sich mit Benzol zu einer wenig beständigen Verbindung, $C_8H_8(SCN)_2 + C_6H_6$, die in langen, seideglänzenden, bei 61—62° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Rauchende Salpetersäure liefert Paranitrostyroldirhodanid, welches bei 111—112° schmilzt (744).

Diphenylrhodanid, $CNS \cdot C_{12}H_9$ (?). Durch Erhitzen von Bleidiphenylmercaptid mit ätherischer Jodcyanlösung auf 100° neben Diphenyldisulfid erhalten. Aus verdünntem Weingeist krystallisirbar. Schmp. gegen 84° (762).

β-Naphtylrhodanid, $CNS \cdot C_{10}H_7$. Aus β-Thionaphtolblei und Cyanchlorid dargestellt. Feste, geruchlose, bei 35° schmelzende, nicht destillirbare Masse. Natriumamalgam zerlegt es bei 150—160° glatt in Cyannatrium und β-Naphtyldisulfid (708).

Disulfocyansäure, $C_2N_2S_2H_2$ (745), entsteht bei der Behandlung von Persulfocyansäure mit Kaliumhydroxyd: $C_2N_2S_3H_2 + 2KOH = C_2N_2S_2K_2 + S + 2H_2O$. Bei Anwendung alkoholischer Kalilauge scheidet sich das disulfocyansaure Kalium aus; wenn wässrige angewandt wurde, filtrirt man vom Schwefel ab und fällt durch viel absoluten Alkohol als schwere Flüssigkeitsschicht eine concentrirte Lösung des Kaliumsalzes, die im Vacuum weiter zu verdunsten ist. Aus dem Kaliumsalz gewinnt man die freie Säure durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet eine zunächst weiche, allmählich erhärtende, gelbe, amorphe Masse. Löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Beim Erhitzen der Lösungen, welche kalt bereitet keine Rhodanreaction zeigen, entsteht Sulfocyansäure. — Die löslichen Salze der Disulfocyansäure geben mit wenig Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, die auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid unter gleichzeitiger Bildung eines gelben Niederschlags in Rosenroth übergeht.

Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existiren. Beim Verdunsten ihrer ammoniakalischen Lösung wird die Säure unverbunden wieder abgeschieden, und aus ihrem Kaliumsalz erhält man durch Behandlung mit Salmiak nur Chlorkalium und Rhodanammonium.

Das Kaliumsalz, $C_2N_2S_2K_2 + H_2O$, bildet gelbe, monokline Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Es geht in wässriger Lösung allmählich schon in der Kälte, schneller beim Kochen, in Rhodankalium über. Das trockene Salz schmilzt bei 170° und verwandelt sich hierbei momentan in Rhodankalium. —

$C_2N_2S_2Ba + 2H_2O$, farblose, rhombische Krystalle, leicht löslich. — $C_2N_2S_2Cu$, braunrother Niederschlag, auch in verdünnten Säuren unlöslich. — $C_2N_2S_2Pb$, citronengelber Niederschlag, der von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird. — $C_2N_2S_2Ag_2$, grüner Niederschlag. — $C_2N_2S_2AgK$, blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

Der Aethylester, $C_2N_2S_2(C_2H_5)_2$, wurde durch Erhitzen des entwässerten Kaliumsalzes mit Aethylbromid auf 100° und Ausziehen mit Aether als dickliche, rothbraune, nicht destillirbare Flüssigkeit erhalten.

Trisulfocyansäure (Sulfocyanursäure), $C_3N_3S_3H_3$, ist nur in Form ihres Methylesters, $C_3N_3S_3(CH_3)_3$, bekannt, welcher neben dem Methylsenföl entsteht, wenn Methylrhodanid anhaltend auf 180° erhitzt wird. Fest, aus Eisessig krystallisirbar, in Alkohol fast unlöslich, bei 188° schmelzend und in höherer Temperatur unter geringer Zersetzung flüchtig. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird der Ester in Cyanursäure und Methylmercaptan gespalten (721).

Cyansulfid, $(CN)_2S$ (Schwefelcyan; Anhydrid der Sulfocyansäure). Von Linnemann durch Verdunsten einer mit Rhodansilber versetzten ätherischen

Lösung von Jodcyan und Sublimation des Rückstandes oder Ausziehen desselben mit Schwefelkohlenstoff erhalten (746). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodschwefel auf Cyansilber, von Jodcyan auf Schwefelsilber und von Schwefelchlorür auf Cyanquecksilber (746). Bei der letzteren Reaction wurde es schon 1818 von LASSAIGNE (747) beobachtet. — Durchsichtige, rhombische Tafeln oder Blättchen, die dem Jodcyan ähnlich riechen, schon bei 30—40° sublimiren und bei 60° schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch unter Bildung eines röthlich gelben, dem Pseudoschwefelcyan ähnlichen Niederschlages. Mit Kalium bildet das Cyansulfid Cyankalium und Rhodankalium, mit nascirendem Wasserstoff Blausäure und Sulfocyansäure, mit Schwefelwasserstoff ausserdem freien Schwefel. Aus Jodkalium macht es Jod, aus Cyankalium Blausäure frei. Ammoniakgas fällt aus seiner ätherischen Lösung die Verbindung $(CN)_2S + 2NH_3$ als krystallinisches Pulver, welches bei 94° ohne Zersetzung schmilzt, aber in wässriger Lösung leicht in Rhodanammonium und anscheinend Cyanamid zerfällt (746).

Thionylcyanid, $(CN)_2SO$. Aus Thionylchlorid und Cyansilber (749). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether, aus letzterem in langen Nadeln krystallisirend, die bei etwa 70° schmelzen und sich unzersetzt sublimiren lassen. Durch verdünnte Säuren, durch Alkalien oder durch Kochen mit Wasser wird die Verbindung in Blausäure und schweflige Säure gespalten.

Pseudoschwefelcyan, $C_3N_3HS_3$. Gelbes, amorphes Pulver, welches sich bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, wie Salpetersäure (553), Chlor (671), Jod (750) auf Sulfocyansäure oder gelöste Rhodanide bildet. Es wurde anfänglich für Schwefelcyan gehalten, bis LAURENT und GERHARDT (751) die obige, später (752, 746) mehrfach bestätigte Zusammensetzung erkannten.

Für die Gewinnung leitet man Chlor durch Rhodankaliumlösung oder erwärmt eine solche Lösung (1:3) gelinde mit dem halben Gewicht concentrirter Salpetersäure. Der entsprechende gelbe Niederschlag hat zunächst keine constante Zusammensetzung. Wiederholtes Auskochen mit Wasser entzieht ihm beigemengte Persulfocyansäure (753), durch Schwefelkohhlenstoff wird etwas Schwefel ausgezogen (746) und zur völligen Reinigung ist es nöthig, die Verbindung schliesslich in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, daraus durch Wasser zu fällen und nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol auszukochen (752).

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; unzersetzt löslich in concentrirter Schwefelsäure und in verdünnten Alkalien, nur wenig in Ammoniak. In der Kalischmelze liefert es cyansaures Kalium und Rhodankalium. Durch Erhitzen mit concentrirtem wässrigem Ammoniak auf 100° werden Rhodanammonium und Thioammelin, bei 160° Rhodanmelamin und Rhodanammonium gebildet. Phosphorpentachlorid wirkt in der Hitze nach der Gleichung: $C_3N_3S_3H + 3PCl_5 = C_3N_3Cl_3 + 2PCl_3 + PSCl_3 + S_2Cl_2 + HCl$ (754). Für sich erhitzt giebt das Pseudoschwefelcyan Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Mellon: $3C_3N_3S_3H = 3CS_2 + 3S + C_6N_9H_3$ (671). Chlor bildet erst in der Hitze Cyanchlorid, Chlorschwefel und Mellon. Concentrirte Salzsäure erzeugt bei 130—140° Cyanursäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Jodwasserstoff oder nascirender Wasserstoff wirken nicht ein (755). Beim Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat entstehen thiomelanurensaures Kalium und Rhodankalium (753).

Persulfocyansäure, $C_2N_2H_2S_3$ $\left[= \begin{matrix} CS\cdot NH \\ | \\ NH\cdot CS \end{matrix} > S ? \ (755) \right]$, (Xanthanwasserstoffsäure). Diese Säure entsteht durch Zersetzung der Sulfocyansäure, namentlich bei Gegenwart von Mineralsäuren: $3CNSH = CNH + C_2N_2H_2S_3$. Sie wurde

von WÖHLER 1821 entdeckt (553), vergl. (671). BERZELIUS (698) bezeichnete das in ihr angenommene Radikal als »Xanthan«.

Darstellung. Man mischt eine concentrirte Lösung von Rhodanammonium (1 : 1) mit dem dreifachen Volumen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·31 und krystallisirt die nach einigen Stunden ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser um (414), vergl. (612, 755).

Schöne, goldgelbe Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 420 Thln. siedenden Wassers (414), leichter in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Die Persulfocyansäure beginnt gegen 220° sich zu zersetzen; es entwickelt sich wesentlich Schwefelkohlenstoff, dann Ammoniak und Schwefel; schliesslich bleibt Mellon zurück. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung. Siedende concentrirte Salzsäure zersetzt dieselbe in Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Kalte Kalilauge führt die Persulfocyansäure in Disulfocyansäure über (745). Beim Eintragen in verdünnte Cyankaliumlösung wird die Persulfocyansäure glatt in Rhodankalium übergeführt: $C_2N_2H_2S_3 + 3CNK = 3CNSK + 2CNH$ (638). Mit Zinn und Salzsäure behandelt spaltet sie sich in Sulfoharnstoff und Schwefelkohlenstoff: $C_2N_2H_2S_3 + H_2 = CS(NH_2)_2 + CS_2$; ebenso entsteht bei ihrer Behandlung mit Jodphosphor und Wasser Schwefelkohlenstoff und jodwasserstoffsaurer Sulfoharnstoff (755). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Thiophenylbiuret, $C_2H_4(C_6H_5)N_3S_2$ (755).

Die wässrige Lösung der Persulfocyansäure wird durch Eisenchlorid, ähnlich wie die Sulfocyansäure, aber heller roth gefärbt. Mit Quecksilberchlorid giebt sie einen gelbweissen, mit Zinnchlorür und mit schwefelsaurem Kupfer einen gelben, mit Platinchlorid einen braungelben Niederschlag. Essigsaures Blei fällt schön gelbes $C_2N_2S_3Pb$, salpetersaures Silber einen ebenfalls gelben Niederschlag von $C_2N_2S_3Ag_2$ (414). Von sauren Salzen ist nur $C_2N_2S_3HAg$ dargestellt (756).

Acetylpersulfocyansäure, $C_2N_2H(C_2H_3O)S_3$. Durch Erwärmen von Rhodanammonium mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (630), sowie durch Kochen von Persulfocyansäure mit Essigsäureanhydrid (758) erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Die Lösung reagirt sauer und giebt mit verschiedenen Metallsalzen amorphe, leicht zersetzliche Niederschläge. Die Kupferverbindung, $[(C_4N_2H_4OS_3)_2Cu]_2 + CuO$, ist ein olivengrüner, bald roth werdender Niederschlag (630).

Thioammelin, $C_3N_5H_5S$ (760), entsteht beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit concentrirtem Ammoniak auf 100°: $C_3N_3HS_3 + 4NH_3 = C_3N_5H_5S + (NH_4)_2S_2$. Es wird aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge durch Essigsäure als weisses, sandiges Pulver gefällt. Löslich in 145 Thln. siedendem, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkalien und Säuren. Bei weiterem Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entstehen Melamin und Schwefelammonium, mit Salzsäure bei 150—160° Schwefelwasserstoff, Salmiak und Cyanursäure. Durch concentrirte Salpetersäure wird schon in der Kälte, durch Natronlauge erst bei längerem Sieden Ammelin gebildet. In der Kalischmelze entstehen Ammoniak, cyansaures Kalium und Rhodankalium.

Mit den Lösungen der Schwermetallsalze giebt das Thioammelin Niederschläge.

Thiomelanurensäure, $NH_2 \cdot C_3N_3(SH)_2$, bildet sich beim Kochen von Pseudoschwefelcyan mit Kaliumsulfhydrat oder Schwefelammonium (753): $2C_3N_3HS_3 + 3KSH + 2H_2O = C_3N_4S_2H_3K + 2CNSK + 3H_2S + CO_2 + S_2$. Kleine, farblose Nadeln, fast unlöslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser, viel leichter in Rhodanammoniumlösung. Durch Erhitzen mit Säuren wird die Thiomelanurensäure in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Cyanursäure zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr entsteht Melamin.

Die Thiomelanurensäure ist einbasisch. Ihre Lösung reagirt sauer und zerlegt kohlensaure

Salze. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich, die Schwermetallsalze bilden amorphe Niederschläge. $C_3N_4S_2H_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$ (753) [$+ 2H_2O$ (760)]. — $C_3N_4S_2H_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_3N_4S_2H_3)_2Ca + 2H_2O$. — $(C_3N_4S_2H_3)_2Sr + 4H_2O$ (753). — $(C_3N_4S_2H_3)_2Ba + 5H_2O$ (753) [$+ 6H_2O$ (760)]. — $(C_3N_4S_2H_3)_2Mg + 6H_2O$. — $C_3N_4S_2H_3Ag$ (753).

Thioprussiamsäuren sind von CLAUS (761) drei Säuren genannt, welche beim Erhitzen von Rhodanammonium als Zwischenprodukte zwischen dem zunächst sich bildenden Sulfoharnstoff und dem in höherer Temperatur schliesslich entstehenden Melam auftreten. Der Name soll andeuten, dass in diesen Säuren Prussian-(Cyanur-)gruppen zum Theil an Amidogruppen, zum Theil an SH gebunden enthalten sind:

$$\text{Dithioprussiamsäure} = C_6N_9S_2H_7 = {}^{NH_2}_{NH_2}\!>\!(C_3N_3)\cdot NH(C_3N_3)\!<\!^{SH}_{SH}$$

$$\text{Monothiodiprussiamsäure} = C_6N_{10}SH_8 = {}^{NH_2}_{NH_2}\!>\!(C_3N_3)NH(C_3N_3)\!<\!^{NH_2}_{SH},$$

Dithiotriprussiamsäure

$$= C_9N_{14}S_2H_{10} = {}^{NH_2}_{NH_2}\!>\!(C_3N_3)NH\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{(C_3N_3)}}NH(C_3N_3)\!<\!^{SH}_{SH}.$$

Die Dithioprussiamsäure ist das von diesen Säuren zuerst entstehende Produkt, später entsteht ein Gemenge von Monothiodiprussiamsäure und dem sauren Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Im freien Zustande ist die letztere Säure noch nicht rein erhalten worden. Alle drei Säuren werden bei 350—400° ohne zu schmelzen in Ammoniak, Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff und Melam zerlegt. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure zerfallen sie schon in der Kälte in Melamin und einen nicht rein gewonnenen schwefelhaltigen Körper (Dithiocyanursäure ?), welcher beim Kochen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff und Cyanursäure liefert.

Darstellung. Wenn man in einer Schaale schmelzendes Rhodanammonium nur kurze Zeit auf einer Temperatur erhält, bei welcher unter lebhafter Dampfentwicklung ein dichter, brauner Schaum auftritt, aus der dann erkalteten Masse das unveränderte Rhodanammonium und den Sulfoharnstoff durch kaltes Wasser entfernt, den geringen Rückstand mit viel Wasser auskocht und das Filtrat verdampft, so scheidet sich die Dithiodiprussiamsäure aus. Sie wird mit Weingeist gewaschen und mehrmals aus 400 Thln. siedenden Wassers umkrystallisirt.

Setzt man das Schmelzen des Rhodanammoniums fort, bis die stürmische Dampfentwicklung nachlässt und verfährt dann mit der erkalteten Schmelze wie oben angegeben, so scheidet sich beim Verdampfen des heiss bereiteten Auszugs etwas Monothiodiprussiamsäure ab. Das Filtrat davon enthält das saure Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Aus dem trocknen Verdampfungsrückstand desselben kann durch kaltes Wasser das Rhodanammonium entfernt und dann durch heissen Alkohol jenes Ammoniaksalz ausgezogen werden, welches darin viel leichter löslich ist als die Monothiodiprussiamsäure. Die vollständige Trennung ist trotzdem sehr schwierig.

Dithiodiprussiamsäure. Gelblich weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser. Die Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Sie färbt Eisenchlorid nicht roth.

Monothiodiprussiamsäure. Im feuchten Zustande eine gelatinöse oder flockige Masse, die zu einem grauweissen Pulver eintrocknet. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Die schwach sauer reagirende Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. In der heiss gesättigten Lösung bewirkt essigsaures Blei eine weisse Fällung, welche sich (abweichend vom Bleirhodanid) in etwas mehr siedendem Wasser leicht auflöst.

Saures dithiotriprussiamsaures Ammoniak, $C_9N_{14}S_2H_9(NH_4)$. Es scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung als weisses Krystallmehl ab, aus Alkohol in feinen Nadeln. In kaltem Wasser ist es nur wenig, in kaltem Alkohol fast gar nicht löslich. Mit Eisenchlorid und mit Bleizucker reagirt es wie die Monothiodiprussiamsäure. Mit Kalilauge wird schon in der Kälte Ammoniak entwickelt. Salzsäure entzieht ebenfalls Ammoniak und scheint die noch nicht rein dargestellte, freie Säure zurückzulassen (761).

Chrysean, $C_4H_5N_3S_2$ (764). Leitet man Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von Cyankalium in Wasser oder verdünntem Ammoniak, so färbt sich die Lösung bald braun und setzt bei weiterem Einleiten gelbe Nadeln oder Flocken von Chrysean ab, welches durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem zu reinigen ist. $4CNK + 5H_2S = 2K_2S + NH_4 \cdot SH + C_4H_5N_3S_2$. Goldgelbe, flache Nadeln, auch in Alkohol und Aether löslich, wenig in kaltem Wasser. Die Lösungen reagiren neutral und aus angesäuerten Lösungen sowohl, wie aus alkalischen krystallisirt das Chrysean unverbunden. Mit seiner wässrigen Lösung giebt Eisenchlorid beim Erwärmen eine schwarze Fällung, essigsaures Blei einen schwachen, weissen, beim Erwärmen sofort sich schwärzenden, salpetersaures Silber einen hochrothen, schnell schwarz werdenden Niederschlag. In einer salzsauren oder schwefelsauren Lösung des Chryseans färbt Fichtenholz sich roth. Durch Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit Quecksilberoxyd werden Blausäure und Schwefelwasserstoff erhalten. Mit salpetriger Säure entsteht ein schwer löslicher, amorpher, rother Körper, der sehr schöne Farbenreactionen zeigt.

Selenocyansäure. Selencyanwasserstoff, CNSeH. Salze dieser der Sulfocyansäure entsprechenden Säure entstehen durch Addition von Selen zu Alkalicyaniden. Von ihnen wurde zuerst das Kaliumsalz 1820 von BERZELIUS (767) durch Schmelzen von Blutlaugensalz mit Selen dargestellt. Die meisten Schwermetallsalze werden aus dem Kaliumsalz durch Fällung gewonnen. Eine Lösung der freien Säure lässt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das in Wasser suspendirte Bleisalz gewinnen (768). Sie ist sehr unbeständig und lässt sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum nicht concentriren, ohne sich in Blausäure und Selen zu zersetzen. Dieselbe Zersetzung wird durch Zusatz von Säuren bewirkt [Trennung des Selens vom Schwefel (771)]. Eisenchlorid fällt aus löslichen selenocyansauren Salzen ebenfalls Selen, und die Lösung nimmt keine rothe Färbung an, wie sie übrigens dem Eisenselenocyanid eigen zu sein scheint (768).

CNSeK (767, 768) wird am leichtesten durch Auflösen von kalt gefälltem, rothem Selen in Cyankaliumlösung erhalten (769). Es bildet dem Rhodankalium ähnliche, zerfliessliche Nadeln von alkalischer Reaction. Bei Luftabschluss kann das Salz ohne Zersetzung in Glühhitze geschmolzen werden. Aus einer ziemlich concentrirten Lösung desselben wird durch Chlor oder starke Salpetersäure zunächst eine Substanz gefällt, welche kleine, rothe Prismen mit schön blauem Flächenschiller bildet und vielleicht dem Pseudoschwefelcyan entspricht. Bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels geht sie in ein schwefelgelbes Krystallpulver über (770).

Von anderen Salzen wurden dargestellt (768): CNSeNa. — $CNSe \cdot NH_4$. — $(CNSe)_2Ca$. — $(CNSe)_2Sr$. — $(CNSe)_2Ba$. — $(CNSe)_2Mg$. Gummiartig. — $(CNSe)_2Zn$. Nicht zerfliessliche Prismen. — $(CNSe)_2Pb$. Citronengelbe Nadeln, in siedendem Wasser löslich. — $(CNSe)_2Hg + HgCl_2$. Verfilzte, gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — CNSeAg. Dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag (mit ammoniakalischer Silberlösung resultirt ein krystallinischer Niederschlag). — $(CNSe)_4Pt + 2CNSeK$. Fast schwarze, im durchfallenden Licht granatrothe Schuppen (772). — CNSeAu + CNSeK. Dunkelrothe, leicht zersetzliche Prismen (772).

Ester. Allylselencyanid (?) (769). — Methylenselencyanid, $(CNSe)_2CH_2$. Aus Selencyankalium und Methylenjodid. Bei 132° schmelzende Rhomboëder. Wird durch längeres Erwärmen mit Salpetersäure in eine Säure $CH_2 \cdot (SeO_3H)_2$ (?) übergeführt (773). — Aethylenselencyanid, $(CNSe)_2 \cdot C_2H_4$. Aus Selencyankalium und Aethylenbromid. Sehr beständige, schöne, farblose Nadeln, unlöslich in Aether und kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser und in kaltem Alkohol. Auch unzersetzt löslich in starker Salpetersäure. Beim Kochen damit entsteht die der Aethylendisulfonsäure entsprechende Säure, $C_2H_4 \cdot (SeO_3H)_2$ (773).

Benzylselencyanid s. unter Benzylverbindungen.

Selencyan, $(CN)_2Se_2$ (?) entsteht in geringer Menge beim Eintragen von trocknem Cyansilber in eine Auflösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff. Es ist in letzterem schwer

löslich und krystallisirt daraus in farblosen, atlasglänzenden Blättchen, die sich an feuchter Luft roth färben und mit siedendem Wasser sofort in Selen, selenige Säure und Blausäure zerfallen (774).

Tellurocyansäure oder Salze derselben lassen sich nicht darstellen. Das Kaliumsalz bildet sich augenscheinlich beim Zusammenschmelzen von Tellur mit Cyankalium oder Blutlaugensalz (767), wird aber grossentheils schon beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, vollständig beim Durchleiten von Luft oder Kohlensäure durch die Lösung, unter Abscheidung von Tellur zersetzt [Trennung des Tellurs von Selen und Schwefel (775)].

Cyanamid, $CN \cdot NH_2$ [oder »Carbodiimid« $= C(NH)_2$ (?)]. Durch Zusammenleiten von Cyanchlorid und trocknem Ammoniak erhielt schon Bineau (778) ein Gemenge von Cyanamid und Salmiak (sein »Chlorcyanammoniak«). $CNCl + 2NH_3 = CN \cdot NH_2 + NH_4Cl$. Von Cloëz und Cannizzaro (777) wurde 1851 das Cyanamid rein dargestellt durch Einleiten des Cyanchlorids in mit Ammoniak gesättigten, wasserfreien Aether, Abfiltriren vom Salmiak und Verdunsten des Filtrats. Es kann ferner aus dem Harnstoff, sowie aus kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak durch Abspaltung von Wasser erhalten werden, indem man dieselben vorsichtig mit Natrium erhitzt (779), leichter aus dem Sulfoharnstoff durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff mittelst Quecksilberoxyd (781, 780), Silberoxyd (784), Bleiessig, Bleisuperoxyd oder unterchloriger Säure (782). Cyanamid bildet sich ebenfalls beim Zusammenschmelzen von Natriumamid mit cyansaurem Natrium (542): $NaNH_2 + CONNa = H_2O + CN_2Na_2$ (Cyanamidnatrium), daher auch beim Ueberleiten von Kohlensäure über erhitztes Natriumamid (783), wobei eben zunächst cyansaures Natrium entsteht: $NaNH_2 + CO_2 = NH_2 \cdot CO_2Na$ und $NH_2 \cdot CO_2Na = CONNa + H_2O$ (542). Viele cyansaure Salze, namentlich cyansaures Calcium und Barium, zersetzen sich beim Erhitzen in Kohlensäure und die betreffenden Metallderivate des Cyanamids: $(CON)_2Ca = CO_2 + CN_2Ca$. Man erhält z. B. eine erhebliche Ausbeute an Cyanamid durch Schmelzen von cyansaurem Kalium mit Chlorcalcium (542, 171).

Darstellung. Frisch gefälltes feuchtes Quecksilberoxyd (oder geschlämmtes rothes Oxyd) wird in kleinen Antheilen in eine kalte, nicht ganz gesättigte Lösung von Sulfoharnstoff eingetragen, bis eine auf Fliesspapier herausgezogene Probe der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung eben keine Schwärzung mehr zeigt. Das mit einer Spur Essigsäure versetzte Filtrat wird rasch eingedampft und die beim Erkalten erstarrte Masse durch Aufnehmen in Aether von etwas Dicyandiamid befreit (780), vergl. (785, 786).

Darstellung aus rohem Melam durch Glühen mit Kalk (171).

Farblose, zerfliessliche Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform. Das Cyanamid schmilzt bei 40°, zeigt aber leicht weit unterhalb dieser Temperatur die Erscheinung der Ueberschmelzung. Bei längerem Aufbewahren im trocknen Zustande (783) oder in wässriger Lösung (781) polymerisirt es sich zu Dicyandiamid. Schnell findet, namentlich beim Erwärmen, dieser Uebergang statt in einer mit etwas Alkali, Ammoniak oder Anilin versetzten concentrirten Lösung des Cyanamids (781, 787) oder beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit etwas Phenol (786). Erhitzt man trocknes Cyanamid schnell auf 150°, so polymerisirt es sich plötzlich unter heftiger Wärmeentwicklung zu festem Cyanuramid (Melamin) (777). Als Zwischenprodukt tritt auch hierbei Dicyandiamid auf (788). In säurehaltiger [nicht in neutraler (781)] wässriger Lösung bildet das Cyanamid durch Wasseraufnahme leicht Harnstoff (777, 781). Aus seiner ätherischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von etwas Salpetersäure schnell salpetersaurer Harnstoff aus (777). Warme, wasserfreie Ameisensäure bildet unter heftiger Reaction Harnstoff und Kohlenoxyd (786).

Ebenso addirt sich das Cyanamid direkt mit Schwefelwasserstoff zu Sulfoharnstoff, rasch namentlich bei Anwesenheit von etwas Ammoniak (781), vergl. (782, 800). Nascirender Wasserstoff führt das Cyanamid in Ammoniak und Methylamin über (785). Salpetrigsaures Kalium wirkt beim Erwärmen heftig ein; es werden Kohlensäure, Stickstoff und etwas Dicyandiamid gebildet (785).

Mit Aldehyd verbindet sich das Cyanamid unter Wasseraustritt zu Triäthylidenmelamin (789), mit Chloral addirt es sich direkt zu einer harzartigen Verbindung $(CN_2H_2 + C_2Cl_3HO)_x$ (790). Mit den Amidosäuren tritt es ebenfalls direkt zusammen; so entsteht mit Glycocoll das Glycocyamin (791), mit Sarkosin Kreatin (792). Mit Salmiak vereinigt sich das Cyanamid beim Erhitzen mit Alkohol zu salzsaurem Guanidin (793). Mit Dicyan addirt es sich zu einer gelblichen, amorphen Verbindung (794).

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren.

Das Cyanamid vereinigt sich mit zwei Molekülen Chlor- oder Bromwasserstoffsäure zu salzartigen Verbindungen:

Salzsaures Cyanamid, $CN_2H_2 \cdot 2HCl$, wird durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Cyanamid erhalten (785, 782). Krystallinisches Pulver, äusserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Aus Alkohol in Warzen krystallisirbar. Beim Erhitzen über 100° entweicht Salzsäure, wobei Melamin zu entstehen scheint. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung entsteht Dicyandiamid. Die alkoholische Lösung löst Quecksilberoxyd auf, worauf beim Verdampfen die Verbindung, $CN_2H_2 + HgCl_2 + 3H_2O$, krystallisirt.

Beide Wasserstoffatome des Cyanamids lassen sich durch Metalle, durch Alkohol- und durch Säureradikale vertreten. Diese Thatsache ist für Manche ein Grund gewesen für die Annahme der symmetrischen Constitution des Cyanamids, d. h. für die Auffassung desselben als Carbodiimid $C(NH)_2$, vergl. (783, 795, 782, 796, 797). Die Bildung des Cyanamids aus Chlor- oder Bromcyan und Ammoniak, die sich bei dieser Annahme weniger einfach erklärt, müsste auf zwei auf einander folgende Vorgänge zurückgeführt werden: $CNCl + NH_3 = CCl \cdot NH \cdot NH_2$ und $CCl \cdot NH \cdot NH_2 = HCl + C(NH)_2$ (VAN T'HOFF). Mit Entschiedenheit spricht aber für die unsymmetrische Formel $CN \cdot NH_2$ die Thatsache, dass das Diäthylcyanamid, und zwar auch das direkt aus dem Cyanamidsilber, CN_2Ag_2, und Aethyljodid gewonnene, beim Erwärmen mit Salzsäure nicht Aethylamin, sondern Ammoniak und Diäthylamin liefert (790).

Metallderivate des Cyanamids. Cyamide. Beim Zusammenbringen von Alkalien oder alkalischen Erden mit gelöstem Cyanamid entstehen nur die in Wasser löslichen, einbasischen Salze, wie CN_2HNa und $(CN_2H)_2Ca$. Die zweibasischen Salze der genannten Basen, wie CN_2Na_2 und CN_2Ca lassen sich nur auf trocknem Wege gewinnen und werden durch Wasser sofort in freie Base und einbasisches Salz zersetzt. Dagegen entstehen bei der Fällung von Cyanamidlösung durch Schwermetallsalze als Niederschläge die betreffenden zweibasischen Salze, z. B. CN_2Ag_2, CN_2Pb.

Von den zweibasischen Alkalisalzen wurde die Natriumverbindung, CN_2Na_2, dargestellt durch Glühen von cyansaurem Natrium mit Natriumamid: $CONNa + NaNH_2 = CN_2Na_2 + H_2O$ (542). Es wurde ferner die Entstehung kleiner Mengen von Alkalicyamiden beobachtet beim Glühen von Aetznatron mit Cyankalium (171): $2CNK + 4NaOH = CN_2K_2 + CO_3Na_2 + Na_2O + 2H_2$ oder mit cyansaurem Kalium: $2CONK + 2NaOH = CN_2K_2 + CO_3Na_2 + H_2O$ (171). Verschiedene cyansaure Salze, namentlich diejenigen der alkalischen Erden, zer-

fallen beim Schmelzen in Kohlensäure und die Cyamide: $(CON)_2Ca = CO_2 + CN_2Ca$ (542). Bariumoxycyanid liefert beim Glühen im Stickstoffstrom Cyamid und kohlensaures Salz (171).

CN_2HNa scheidet sich beim Vermischen absolut alkoholischer Lösungen von Cyanamid und von Natriumäthylat als krystallinisches Pulver aus; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Schmelzen entwickelt es Ammoniak und Stickstoff und hinterlässt Cyannatrium (785). Beim Schmelzen mit Natriumamid liefert es das zweibasische Salz: $CN_2HNa + NaNH_2 = CN_2Na_2 + NH_3$ (171). Die wässrige Lösung absorbirt Kohlensäure unter Bildung von cyanamidokohlensaurem Salz (798). Mit Chlorameisenester entsteht Cyamidodikohlensäureester (799), mit Chloressigester der Melidoessigsäureester (785).

CN_2Na_2. Aus cyansaurem Natrium und Natriumamid (542). Beim Schmelzen mit Kohle giebt das Salz Cyannatrium: $CN_2Na_2 + C = 2CNNa$ (171).

CN_2KNa. Durch Ueberleiten von Stickstoff und Natriumdampf über geschmolzenes Cyankalium gewonnen: $CNK + Na + N = CN_2KNa$ (171).

CN_2Ca bildet sich beim Schmelzen von cyansaurem Calcium (542), sowie beim Glühen von Melam mit Aetzkalk (798). Es zerfällt mit Wasser in Calciumhydroxyd und das einbasische Salz $(CN_2H)_2Ca$, welches auch durch Auflösen von Kalkmilch in Cyanamidlösung entsteht (785). Aus der concentrirten Lösung des Salzes scheidet sich nach einiger Zeit ein schwer lösliches Salz, $CN_2(CaOH)_2 + 6H_2O$, in glänzenden Nadeln aus (798).

CN_2Hg. Weisser Niederschlag, durch Fällung einer mit Quecksilberchlorid versetzten Cyanamidlösung mit Kalilauge entstehend (797). — CN_2Pb wird aus einer mit Ammoniak versetzten Bleizuckerlösung durch Cyanamid als gelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt (785). — CN_2Cu, braunschwarzer Niederschlag, aus Ammoniak in kugeligen Aggregaten krystallisirbar (797, 785). — CN_2Ag_2 wird aus wässriger Cyanamidlösung durch salpetersaures Silber, vollständiger unter Hinzufügung von etwas Ammoniak, als schön gelber, amorpher Niederschlag gefällt (783, 795, 785, 800). Aus siedendem Ammoniak in mikroskopischen Nadeln krystallisirbar, wobei zugleich Dicyandiamid entsteht (785). Verpufft in der Hitze (783). Wird von trocknem Schwefelwasserstoff so heftig zersetzt, dass es unter Feuererscheinung verpufft (800).

Alkylderivate des Cyanamids bilden sich bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Aminbasen (801). Auch bei der Entschwefelung von alkylirten Sulfoharnstoffen mittelst Blei- oder Quecksilberoxyd entstehen alkylirte Cyanamide resp. alkylirte Melamine, zu welchen jene sich polymerisiren (616). Die alkylirten Cyanamide verbinden sich mit concentrirten Säuren zu Salzen, die schon durch Wasser zersetzt werden (801).

Methylcyanamid, $CN_2H(CH_3)$ (801). Nicht krystallisirbare, dickflüssige Masse, an trockner Luft längere Zeit haltbar. In wässriger Lösung geht es allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen in Trimethylmelamin über (781).

Aethylcyanamid, $CN_2H(C_2H_5)$ (801). Neutraler, nicht krystallisirbarer Syrup. Geht beim Verdampfen seiner Lösung in Triäthylmelamin über (616).

Diäthylcyanamid, $CN_2(C_2H_5)_2$ (801). Es bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Aethylcyanamids neben Aethyldicyandiamid aus dem zunächst entstehenden Triäthylmelamin (616). Bei 186° siedende Flüssigkeit (790), die durch starke Säuren sowohl, wie durch Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin zersetzt wird (801).

Methyläthylcyanamid, Amylcyanamid, Diamylcyanamid (801).

Allylcyanamid, $CN_2H(C_3H_5)$. Durch Entschwefeln von Allylsulfoharnstoff (Thiosinamin) mittelst Quecksilberoxyd (803) oder Bleihydroxyd (802) gewonnen. Dicker Syrup, der bei mehrmonatlichem Stehen Krystalle von Triallylmelamin (Sinamin) ausscheidet.

Aethylallylcyanamid s. bei Melamin.

Phenylcyanamid, Aethylphenylcyanamid, Diphenylcyanamid s. unter Anilin.

Benzylcyanamid, Dibenzylcyanamid s. unter Benzylverbindungen.

Säurederivate des Cyanamids. Man gewinnt diese Verbindungen

meistens durch Einwirkung von Säurechloriden auf Cyanamid oder von Säureanhydriden auf Cyanamidnatrium (804).

Bei der letzteren Operation verläuft die Zersetzung gewöhnlich nach der Gleichung: $2CN_2HNa + (C_2H_3O)_2O = CN_2Na(C_2H_3O) + C_2H_3O_2Na + CN_2H_2$, und zwar mit solcher Heftigkeit, dass man das in Aether gelöste Anhydrid nur allmählich zu der ätherischen Lösung des Cyanamids hinzufügen darf. Das in fester Form ausgeschiedene Reactionsprodukt wird mit Aether gewaschen, aus seiner wässrigen Lösung durch Zusatz von essigsaurem Kupfer und kohlensaurem Natrium das Cyanamid möglichst entfernt, das Filtrat mit salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag (CN_2AgR) durch Schwefelwasserstoff, oder wenn es sich um die Darstellung der Natriumverbindung handelt, durch Chlornatrium zerlegt.

Acetylcyanamid, $CN_2H(C_2H_3O)$ (804, 785). Stark saurer, gelblicher Syrup, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Beim Erhitzen verwandelt sich die Verbindung mit explosionsartigem Geräusch in eine feste, bräunliche Masse (804). Beim Verdampfen der wässrigen Lösung entsteht Acetylharnstoff (630).

Die Natriumverbindung, $CN_2Na(C_2H_3O)$, ist ein hygroskopisches Krystallpulver, welches beim Erhitzen in Acetonitril und cyansaures Natrium zerfällt. — $CN_2Ag(C_2H_3O)$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak und unter Zersetzung in Salpetersäure (804). — Das Acetylcyanamid bildet auch mit Salzsäure eine Verbindung (785).

Diacetylcyanamid, $CN_2(C_2H_3O)_2$. Aus Acetylcyanamidsilber und Acetylchlorid. Rhombische Tafeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Schmp. 65° (804).

Vom Butyrylcyanamid wurden die Natrium- und die Silberverbindung dargestellt (804).

Isovalerylcyanamid, $CN_2H(C_5H_9O)$. Dem Acetylcyanamid ähnlich.

Lactocyanamid, $CN_2H\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Aus Cyanamidkalium und Lactid. Krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, die bei 212° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Silberverbindung ist ein käsiger, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag (804).

Cyamidokohlensäure, $CN_2H\cdot CO_2H$ (798). Die löslichen Metallderivate des Cyanamids absorbiren in wässriger Lösung direkt Kohlensäure und liefern Salze der Cyamidokohlensäure: $2CN_2HNa + CO_2 = CN_2Na\cdot CO_2Na + CN_2H_2$. Die freie Säure ist nicht darstellbar, weil sie sofort in Kohlensäure und Cyanamid zerfällt.

$C_2N_2O_2K_2$ und $C_2N_2O_2Na_2$ scheiden sich als amorphe Niederschläge aus, wenn Kohlensäure in eine siedende, alkoholische Lösung der Cyamide geleitet wird. Sehr leicht löslich in Wasser, durch absoluten Alkohol daraus in öligen Tropfen fällbar. Beim Schmelzen verwandeln sie sich in die gleich zusammengesetzten cyansauren Salze. — $C_2N_2O_2Ca + 5H_2O$ wird aus einer wässrigen Lösung von Calciumcyamid beim Einleiten von Kohlensäure in feinen, weissen Nadeln abgeschieden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, durch heisses wird es fast momentan in Cyamid und Carbonat zerlegt. Dieselbe Zersetzung erleidet das trockne Salz in höherer Temperatur, nachdem es bei 130° $4H_2O$ abgegeben hat. — $C_2N_2O_2Sr + 2\frac{1}{4}H_2O$ (?) und $C_2N_2O_2Ba$ sind körnig krystallinische Pulver, schwerer löslich als das Calciumsalz.

Schwermetallsalze der Cyamidokohlensäure hat man nicht darzustellen vermocht, weil bei dem Versuch, die Alkalisalze, z. B. durch salpetersaures Silber oder durch Bleiessig zu fällen, die Säure in Kohlensäure und Cyamid zerfällt. Auch die Gewinnung des Lithium- und des Magnesiumsalzes wurde vergeblich angestrebt. Saure Salze sind auch von den Alkalien und alkalischen Erden nicht bekannt.

Der Cyamidokohlensäure-Aethylester, $CN_2H\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, lässt sich nicht aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid darstellen (798), man erhält ihn aber durch Behandeln des Cyamidodikohlensäureesters, $CN_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, mit alkoholischer Kalilauge. Hierbei entsteht die Kaliumverbindung, $CN_2K\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, und aus der concentrirten wässrigen Lösung derselben wird durch verdünnte Schwefelsäure der Cyamidokohlensäureester als oben schwimmendes Oel abgeschieden (807). Er ist stark sauer, ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er in Cyanamid, Kohlensäure und Alkohol. Beim Aufbewahren, besonders am Sonnenlicht, wird der Ester polymerisirt. Mit grosser Heftigkeit geschieht dies bei dem Versuch der Destillation. Aus der ätherischen Lösung des Esters fällt Salzsäuregas die Verbindung, $CN_2H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2HCl$, als krystallinisches, an feuchter Luft

zerfliessendes Pulver, aus welchem beim Kochen mit Wasser Allophansäureester, $(NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$, entsteht.

Von Metallderivaten des Cyamidokohlensäureesters sind bekannt: $CN_2K \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erhalten durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Cyamidodikohlensäureester: $CN_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 3KOH = CN_2K \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CO_3K_2 + H_2O + C_2H_5 \cdot OH$. Bei 199° schmelzende Nadeln. — $CN_2Na \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ entsteht beim Erhitzen des Cyamidodikohlensäureesters mit Natriumäthylat auf 150°. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in atlasglänzenden Nadeln, die bei 241° schmelzen. — $CN_2Ag \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, als weisser, käsiger, unter heissem Wasser schmelzender Niederschlag aus den Alkaliverbindungen durch Silbersalz fällbar. — $CN_2(CuOH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ wird durch Fällung mit essigsaurem Kupfer als grüner, krystallinischer Niederschlag gewonnen (807).

Cyamidokohlensäure-Diäthylester, $CN_2(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bildet sich aus dem Kaliumsalz des Monoäthylesters beim Erhitzen mit Aethyljodid auf 150°. Bei etwa 213° unzersetzt siedende, in kaltem Wasser wenig lösliche Flüssigkeit (807).

Cyamidodikohlensäure-Aethylester, $CN_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Durch längere Einwirkung von Chlorameisenester auf in absolutem Aether vertheiltes Natriumcyamid erhalten (807). Es finden dabei folgende Vorgänge statt: $CN_2HNa + ClCO_2 \cdot C_2H_5 = CN_2H(CO_2 \cdot C_2H_5) + NaCl$. — $CN_2HNa + CN_2H(CO_2 \cdot CH_5) = CN_2Na(CO_2 \cdot C_2H_5) + CN_2H_2$ und schliesslich: $CN_2Na(CO_2 \cdot C_2H_5) + ClCO_2 \cdot C_2H_5 = CN_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + NaCl$.

Aus dem Verdunstungsrückstand der vom Chlornatrium und Dicyandiamid abfiltrirten ätherischen Flüssigkeit krystallisirt bei starker Abkühlung der Ester. Er bildet schöne, seideglänzende Prismen, unlöslich in Wasser, bei 32·8° schmelzend. Beim Erwärmen mit Wasser entstehen zunächst Kohlensäure, Alkohol und Cyamidokohlensäureester; in höherer Temperatur zerfällt letzterer weiter in Kohlensäure, Alkohol und Cyanamid. Für sich destillirt liefert der Ester namentlich Kohlensäure und Isocyansäureester. Mit alkoholischer Kalilauge giebt er $CN_2K \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (s. oben).

Succincyanamid, $(CN_2H)_2 \cdot C_4H_4O_2 + 2H_2O$. Die Natriumverbindung entsteht aus Cyanamidnatrium und Succinylchlorid, sowie, neben Succincyaminsäure, beim Erwärmen von Bernsteinsäureester mit Cyanamid und Natriumäthylat (805). Das aus seiner in Alkohol suspendirten Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Succincyanamid bildet leicht verwitternde, monokline Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Schmp. 104—105°. Beim Kochen mit Alkohol scheint es sich zu polymerisiren. Mit Wasser erhitzt zerfällt es in Bernsteinsäure und Cyanamid. — $(CN_2Ag)_2 \cdot C_4H_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwerer, krystallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

Succincyanimid, $CN_2 \cdot C_4H_4O_2$. Durch Erwärmen von Succinylchlorid mit einer ätherischen Cyanamidlösung erhalten (805). Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen, die bei 138° unter Bräunung schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser geht es in Succincyaminsäure über, beim Erhitzen mit Alkohol in deren sauren Ester. Mit Cyanamid geschmolzen liefert es Succincyanamid.

Succincyaminsäure, $CN_2H \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$ (805). Das Kaliumsalz dieser Säure erhält man durch Eintragen von Bernsteinsäureanhydrid in eine Lösung von Cyanamid und Kaliumhydroxyd. Aus dem daraus gefällten und in absolutem Aether vertheilten Silbersalz wird durch trocknen Schwefelwasserstoff die freie Säure gewonnen. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als blätterige Krystallmasse zurück. Auch in Alkohol und äusserst leicht in Wasser löslich. Schmp. 128°. In wässriger Lösung, namentlich bei Gegenwart von Mineralsäuren, zerfällt die Säure sehr leicht in Bernsteinsäure und Cyanamid. Sie ist eine starke, zweibasische Säure. Von sauren Salzen ist nur die Silberverbindung $C_5H_5N_2O_3Ag$ bekannt. Sie wird durch Fällung der freien Säure mit salpetersaurem Silber zunächst in öligen Tropfen erhalten, die allmählich zu kleinen, rhombischen Prismen erstarren.

Von den neutralen Salzen sind diejenigen der Schwermetalle unlöslich, diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $CN_2K \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2K + H_2O$. — $C_5H_4N_2O_3Na_2 + 5H_2O$. — $C_5H_4N_2O_3Ca + 4H_2O$. — $C_5H_4N_2O_3Ba + 2H_2O$. — $C_5H_4N_2O_3Ag_2$.

Benzoylcyanamid, $CN_2H(C_7H_5O)$. Aus Cyanamidnatrium und Benzoylchlorid bei

Gegenwart von Aether (806). Es ist höchst unbeständig, zerfällt sehr leicht in Kohlensäure, Cyanamid und Benzonitril. In ätherischer Lösung polymerisirt es sich beim Erwärmen theilweise zu Tribenzoylmelamin.

Dicyanimid, $C_2N_3H[=(CN)_2 \cdot NH ?]$. Das Kaliumsalz dieser Verbindung bildet sich bei längerem Erhitzen von Paracyan oder von Quecksilbercyanid mit Cyankalium auf Rothgluth. Um es aus der Cyankaliumschmelze zu isoliren, löst man diese in Wasser, fällt die färbenden Substanzen durch Alkohol, verdampft diesen, säuert schwach mit chlorfreier Salpetersäure an und treibt im Vacuum die Blausäure vollständig aus. Salpetersaures Silber fällt dann das Silbersalz, C_2N_3Ag, als weissen, lichtbeständigen, in siedendem Wasser etwas löslichen Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter sehr starkem Aufblähen zersetzt. Aus diesem Silbersalz wird durch Umsetzung mit Chlorkalium das in feinen Nadeln krystallisirende Kaliumsalz erhalten, durch Schwefelwasserstoff das noch nicht untersuchte Dicyanimid frei gemacht (533, 534).

Dicyandiamid, $C_2N_4H_4[=NH:C\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH_2}{<NH \cdot CN}$ (810) oder $NH:C\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH>}{<NH>}C:NH$ (808)], »Param« (783, 811). Nächstes Polymerisirungsprodukt des Cyanamids, aus diesem unter verschiedenen Bedingungen, langsam schon beim Aufbewahren entstehend (vergl. Cyanamid). Man gewinnt es zweckmässig durch Verdampfen einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von Cyanamid (787). Concentrirte Alkalilaugen bewirken schon in der Kälte dieselbe Polymerisirung des Cyanamids (781). Das Dicyandiamid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber fast unlöslich in Aether. Es krystallisirt in dünnen, rhombischen Blättern, die bei 205° schmelzen (787). Bei stärkerem Erhitzen sublimirt Melamin (788). Mit Barytwasser gekocht giebt das Dicyandiamid Amidodicyansäure (586). Beim Verdampfen seiner mit Säuren versetzten Lösung geht es durch Wasseraufnahme in Dicyandiamidin über (787); mit Schwefelwasserstoff addirt es sich in der Wärme in analoger Weise zu Thiodicyandiamidin (810). Anhaltend mit Wasser auf 160—170° erhitzt wird es zum Theil in Kohlensäure und Ammoniak gespalten; ein anderer Theil verbindet sich mit der Kohlensäure zu Melanurensäure (809), vergl. (840). Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure entstehen Ammoniak und Methylamin (810).

Salpetersaures Silber fällt aus einer wässerigen Lösung von Dicyandiamid in langen, feinen Nadeln die schwer lösliche Verbindung $C_2N_4H_4 + NO_3Ag$. Aus der wässerigen Lösung dieser Verbindung wird durch wenig Ammoniak das Silbersalz, $C_2N_4H_3Ag$, als farbloser, krystallinischer, in überschüssigem Ammoniak löslicher Niederschlag ausgeschieden (787). Das entsprechende Natriumsalz, $C_2N_4H_3Na$, wird aus einer absolut alkoholischen Lösung des Dicyandiamids durch Natriumäthylat krystallinisch gefällt (810).

Aethyldicyandiamid, $C_2N_4H_3(C_2H_5)$?. Bei der Destillation von Aethylcyanamid erhalten (801). Fest, amorph, bei 300° unzersetzt destillirend. Schwache Base.

Dibenzoyldicyandiamid, $C_2N_4H_2(C_7H_5O)_2$, wurde durch Erhitzen von Tribenzoylmelamin im Wasserstoffstrom erhalten (806). Bei 112° schmelzende Krystalle, schwer löslich in Wasser, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol. Unzersetzt sublimirbar.

Dicyandiamidin, $C_2N_4H_6O[=NH:C(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]$ (Guanylharnstoff). Salze dieser Base bleiben zurück, wenn Dicyandiamid mit verdünnten Mineralsäuren verdampft wird: $C_2N_4H_4 + H_2O = C_2N_4H_6O$ (787). Auch aus Cyanamid entsteht beim Erhitzen mit Säuren neben Harnstoff Dicyandiamidin, letzteres fast ohne Harnstoff bei Anwendung concentrirter Salzsäure (781). Am leichtesten wird es durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit kohlensaurem Guanidin erhalten: $CN_3H_5 + CON_2H_4 = C_2N_4H_6O + NH_3$ (808).

Darstellung. 1 Thl. kohlensaures Guanidin wird mit 2—2½ Thln. trocknem Harnstoff

auf 150—160° erhitzt, bis die stürmische Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, aus der Lösung der Schmelze durch schwefelsaures Kupfer und Natronlauge die Kupferverbindung des Dicyandiamidins gefällt und letzteres daraus durch Schwefelwasserstoff frei gemacht (812).

Dem Harnstoff ähnliche Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, stark alkalisch reagirend und aus der Luft schnell Kohlensäure anziehend. Die Lösung der freien Base giebt mit schwefelsaurem Kupfer einen violetten, gallertartigen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid und mit salpetersaurem Silber weisse, amorphe Fällungen.

Durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure wird das Dicyandiamidin zu Guanidin oxydirt. Beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser zerfällt es in Harnstoff, Kohlensäure und Ammoniak (812).

Das normale kohlensaure Salz, $(C_2N_4H_6O)_2 \cdot CO_3H_2$, krystallisirt nur sehr schwierig aus seiner über Schwefelsäure zur Syrupsconsistenz verdunsteten Lösung in nadelförmigen Krystallen. Beim Erwärmen seiner Lösung zersetzt es sich in Kohlensäure, Ammoniak und kohlensaures Guanidin (812). — Das doppelt kohlensaure Salz, $C_2N_4H_6O \cdot CO_3H_2$, wird aus der Lösung des vorigen Salzes durch Kohlensäure als schwer lösliches, schon bei 50° sich zersetzendes Krystallpulver abgeschieden (812). — $C_2N_4H_6O \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$ bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Schuppen und giebt mit Platinchlorid die Verbindung $2(C_2N_4H_6O \cdot HCl) + PtCl_4$, die aus heissem Wasser in Büscheln kleiner, gelbrother Krystalle erhalten wird (787). — $C_2N_4H_6O \cdot NO_3H$. Harte, leicht lösliche Krystallwarzen (787). — $(C_2N_4H_6O)_2SO_4H_2 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln (787). — Das oxalsaure Salz, $(C_2N_4H_6O)_2 \cdot C_2O_4H_2$, wird leicht aus dem Dicyandiamid erhalten, dessen mit Oxalsäure versetzte Lösung langsam schon in der Kälte, schnell beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt, worauf aus der verdampften Lösung das oxalsaure Dicyandiamidin sich in harten Körnern abscheidet (787). — Wird die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Natronlauge und schwefelsaurem Kupfer erwärmt, so scheidet sich aus der violetten Flüssigkeit beim Erkalten die charakteristische Kupferverbindung, $(C_2N_4H_5O)_2Cu$, als rosenrother, krystallinischer, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag ab (787, 808).

Amidodicyansäure, $C_2N_3H_3O\left(=NH:C{<}^{NH}_{NH}{>}CO\right)$ (586), entsteht beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser: $C_2N_4H_4 + H_2O = C_2N_3H_3O + NH_3$, wobei aber wegen verschiedener Nebenzersetzungen die Ausbeute gering ist. Leichter erhält man die Säure, indem man 1 Thl. Cyanamid und 2 Thle. cyansaures Kalium in Wasser löst, nach 24 Stunden zur Zerstörung des überschüssigen Cyanats mit Salpetersäure ansäuert und im Wasserbad erhitzt, um dann durch salpetersaures Silber amidodicyansaures Silber zu fällen: $CONK + CN \cdot NH_2 = C_2N_3H_2KO$. Aus dem unlöslichen Silbersalz gewinnt man die freie Säure durch Erwärmen mit unzureichender Salzsäure. Sie scheidet sich beim Erkalten in langen, spiessigen Nadeln aus. Ihre Lösung reagirt sauer und zersetzt kohlensaure Salze. Die trockne Säure wird schon bei 100° allmählich zersetzt; auch beim Kochen ihrer Lösung tritt unter Abscheidung eines schwer löslichen Körpers Zersetzung ein. Concentrirte Mineralsäuren zersetzen sie unter Aufbrausen (586). Mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure führt sie bei 60—70° in Biuret über: $C_2N_3H_3O + H_2O = C_2N_3H_5O_2$ (818).

Salze: $C_2N_3H_2KO$. Leicht löslich. — $C_2N_3H_2NaO$. Weisse Krystallkrusten. — $C_2N_3H_2(NH_4)O$. Farblose Nadeln. — $(C_2N_3H_2O)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt erst allmählich aus der syrupdicken Lösung. Aus heissem, absoluten Alkohol, worin das Salz wenig löslich ist, scheidet es sich in kleinen Würfeln ab. — $(C_2N_3H_2O)_2Cu + 4H_2O$, das am meisten charakteristische Salz, bildet grosse, himmelblaue, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Beim Kochen seiner Lösung scheidet sich das unlösliche Salz, C_2N_3HCuO, als dunkelgrünes Pulver ab. — $C_2N_3H_2AgO$. Unlösliches, amorphes Pulver, löslich in Ammoniak und daraus in kleinen, glasglänzenden Nadeln krystallisirbar (586).

Thiodicyandiamidin, $C_2N_4H_6S[=NH:C(NH_2)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2]$, Guanylsulfoharnstoff. Zuerst durch Erhitzen von Sulfocarbonylchlorid mit Sulfoharnstoff auf 100—110°, in geringer Menge auch beim Erhitzen des Sulfoharnstoffs mit Phosphorpentachlorid erhalten (813). Aus dem Dicyandiamid bildet sich die Verbindung durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff bei mehrtägigem Digeriren mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser bei 60—70°, aus den Salzen des Dicyandiamidins ebenfalls beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoffwasser, indem hier einfach der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird (810). Für die Reindarstellung der freien Base fällt man die siedend heisse Lösung ihres oxalsauren Salzes durch Barytwasser, den Barytüberschuss durch Kohlensäure, worauf aus der eingedampften Lösung das Thiodicyandiamidin in kleinen, monoklinen Krystallen sich ausscheidet. Mässig leicht in kaltem Wasser löslich, schwer in Alkohol. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Ueber 100° schmilzt die Base und geht dabei vollständig in das mit ihr isomere Rhodanguanidin über.

Aus der wässrigen Lösung des Thiodicyandiamidins fällen Silbersalze schon in der Kälte augenblicklich Schwefelsilber. Die Base zerfällt dabei, namentlich wenn man ammoniakalische Silberlösung anwendet, quantitativ in Schwefelwasserstoff und Dicyandiamid. Von anderen Metallsalzen wirken einige schon in saurer, andere nur in alkalischer Lösung ebenfalls entschwefelnd.

Salze: $C_2N_4H_6S\cdot HCl$. Schöne, glasglänzende, rhombische Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das Salz reagirt sauer und giebt mit Platinchlorid einen amorphen, dunklen Niederschlag (813). — $2(C_2N_4H_6S)\cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Kleine, körnige Krystalle, in kaltem Wasser schwer, auch in heissem nur mässig leicht löslich. Es reagirt sauer (813). — Das schwefelsaure Salz bildet seideglänzende Nadeln (810).

Biguanid, $C_2N_5H_7[=NH:C(NH_2)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH]$. Diese Verbindung, welche zu dem Guanidin in derselben Beziehung steht, wie das Biuret zum Harnstoff, wurde zuerst in sehr geringer Menge neben dem Thiodicyandiamidin bei der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid oder Phosphorpentachlorid auf Sulfoharnstoff (814), sowie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder von Brom auf ein Gemenge von Sulfoharnstoff und Rhodanguanidin erhalten (815). Man gewinnt es aus Dicyandiamid und Ammoniak nach der Gleichung: $C_2N_4H_4 + NH_3 = C_2N_5H_7$, indem man in starker Ammoniakflüssigkeit erst Kupferhydroxyd, dann Dicyandiamid bis zur Sättigung auflöst und die Lösung 12 Stunden lang auf 105—110° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Kupferverbindung, $(C_2N_5H_6)_2Cu + 2H_2O$, in Krystallen aus (816). Aus der Lösung dieser Kupferverbindung in verdünnter Schwefelsäure scheidet sich allmählich das schwefelsaure Biguanid ab, aus welchem man durch Barytwasser die freie Base gewinnt (815). Die wässrige Lösung des Biguanids reagirt stark alkalisch und trocknet im Vacuum zu einer häutigen, durchaus amorphen Masse ein.

Das Biguanid ist eine zweisäurige Base.

Das kohlensaure Salz bildet, wie die freie Base, einen amorphen Verdunstungsrückstand. — Das salzsaure und das salpetersaure Biguanid krystallisiren in leicht löslichen Nadeln. — Das Platindoppelsalz, $C_2N_5H_7\cdot 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schöne, leicht lösliche Krystalle. — $C_2N_5H_7\cdot SO_4H_2 + H_2O$. Wohlausgebildete, leicht lösliche Krystalle des rhombischen Systems (815). Rhomboeder (816). —

Charakteristisch ist für das Biguanid und seine Salze die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Kupfer. Beim Kochen eines Biguanidsalzes mit Kupferoxyd oder beim Erhitzen mit dem Kupfersalz derselben Säure und Hinzufügen von Ammoniak entstehen Biguanidkupfersalze wie $(C_2N_5H_6)_2Cu\cdot HCl$ u. s. w.

Das salzsaure, salpetersaure, kohlensaure und besonders das schwefelsaure

Biguanidkupfer sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie krystallisiren sämmtlich aus ihren heissen, rosenroth bis violett gefärbten Lösungen in schön seideglänzenden, rosenrothen Nadeln (815). Das schwefelsaure Salz, $[(C_2N_5H_6)_2Cu]_2SO_4H_2 + 3H_2O$, wird direkt durch anhaltendes Erhitzen einer Lösung von Dicyandiamid und schwefelsaurem Kupfer in starker Ammoniakflüssigkeit auf 105—110° erhalten (816).

Aus diesen Salzen des Biguanidkupfers lässt sich die freie, kupferhaltige Base nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Kochen mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge oder Barytlösung abscheiden. Man erhält eine tief amaranthrothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten das Biguanidkupfer, $(C_2N_5H_6)_2Cu + 2H_2O$, in ziegelrothen, quadratischen Blättchen ausscheidet. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem weit leichter löslich, als seine Salze (815). Aus ammoniakalischem Wasser, worin es sich auch in der Kälte etwas reichlicher löst, krystallisirt es in grossen, flachen Prismen (816). — Die Bildung des Biguanidkupfers ist die Ursache davon, dass beim Kochen von Biguanid mit Kupferhydroxyd und Natronlauge eine intensiv rothe Lösung entsteht. Das Biuret und das Dicyandiamidin, welche ihrer Constitution nach dem Biguanid nahe stehen, zeigen eine ähnliche Reaction.

Melamin, $C_3N_6H_6\left[= NH{:}C{<}^{NH\cdot C(NH)}_{NH\cdot C(NH)}{>}NH?\ (757)\right]$, Cyanuramid. Es entsteht beim Erhitzen von Cyanamid (777) aus dem dabei zunächst gebildeten Dicyandiamid (788). Leichter erhält man es aus Melam durch Kochen mit Kalilauge (598, 819) oder Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° (820) oder mit Ammoniak auf 150° (780).

Bei schnellem Erhitzen von Rhodanammonium auf 250° entsteht Rhodanmelamin (821). Dasselbe Salz bildet sich, wenn Thioammelin oder Pseudoschwefelcyan mit concentrirtem Ammoniak auf 160° erhitzt wird (754, 760).

Darstellung: Melam wird mit der 50fachen Menge 10proc. Kalilauge 6—7 Stunden lang gekocht und das Filtrat zur Krystallisation verdampft (822).

Rhombische Octaeder, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr gut krystallisirbar aus heissem Glycerin (788). Durch vorsichtiges Erhitzen unzersetzt sublimirbar. In höherer Temperatur wird das Melamin unter Entwicklung von Ammoniak und mit Hinterlassung von Mellon zersetzt. Bei anhaltendem Kochen mit mässig verdünnter Salpetersäure entstehen unter Abspaltung von Ammoniak Ammelin, dann Ammelid und endlich Cyanursäure (823). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird cyansaures Kalium, bei überschüssigem Melamin Mellonkalium gebildet. Letzteres entsteht unter Feuererscheinung auch beim Zusammenschmelzen des Melamins mit Kalium (598).

Das Melamin ist eine starke, einsäurige Base. Seine Lösung reagirt nicht alkalisch, fällt aber Metalloxyde. Die Salze reagiren sauer.

Salzsaures Melamin, $C_3N_6H_6\cdot HCl$ (826) [$+\frac{1}{2}H_2O$ (668)]. — Salpetersaures Melamin, $C_3N_6H_6\cdot NO_3H$. Aus langen, feinen Nadeln bestehende weiche Masse (598). — Schwefelsaures Melamin, $(C_3N_6H_6)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ (788, 820). Kurze, feine Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. [Auch mit $3H_2O$ (788)]. — Saures schwefelsaures Melamin, $C_3N_6H_6\cdot SO_4H_2$. Kurze, rhombische Prismen, die durch Wasser zu neutralem Salz zersetzt werden (827). — Phosphorsaures Melamin. In heissem Wasser leicht lösliche, feine Nadeln (598). — Ameisensaures Melamin und essigsaures Melamin bilden leicht lösliche Blättchen (598). — Oxalsaures Melamin, $(C_3N_6H_6)_2\cdot C_2O_4H_2$. Sehr schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag (598). — Sulfocyansaures Melamin, $C_3N_6H_6\cdot CNSH$ (821, 760). In kaltem Wasser schwer lösliche Prismen.

Melamin-Silbernitrat, $C_3N_6H_6\cdot NO_3Ag$. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer heissen Melaminlösung entstehender krystallinischer Niederschlag (598, 668). Aus seiner Lösung in überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung krystallisirt beim Erkalten die Ver-

bindung $C_3N_6H_6 \cdot 2NO_3Ag$ in schönen Nadeln, welche beim Uebergiessen mit Ammoniak zu weissem, amorphen Diargentmelamin, $C_3N_6H_4Ag_2$, zerfallen (827).

Alkylderivate des Melamins entstehen leicht durch Polymerisation der Alkylcyanamide und werden daher gewöhnlich anstatt dieser bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Alkylamine oder bei der Entschweflung der alkylirten Sulfoharnstoffe erhalten:

Trimethylmelamin, $C_3N_6H_3(CH_3)_3$. Bei der Entschweflung des Monomethylsulfoharnstoffs mittelst Bleioxyd (616), sowie durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Methylamin (801) gewonnen. Methylcyanamid polymerisirt sich an feuchter Luft oder in wässriger oder weingeistiger Lösung allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen zu Trimethylmelamin (781). Dieses krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in feinen Prismen von stark alkalischer Reaction, die sich in der Hitze ohne Schmelzung verflüchtigen. Seine Platinverbindung, $C_3N_6H_3(CH_3)_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (616) [$+ 3H_2O$ (781)], ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich.

Triäthylmelamin, $C_3N_6H_3(C_2H_5)_3$, bildet sich, wenn eine wässrige Lösung von Aethylcyanamid wiederholt eingedampft wird (784, 616). Es wurde aus Cyanchlorid und Aethylamin (801), sowie durch Entschweflung des Aethylsulfoharnstoffs gewonnen (784). In Wasser und Alkohol leicht lösliche, alkalisch reagirende Krystalle. Mit Salzsäure zum Sieden erhitzt geht die Verbindung in Triäthylammelin über: $C_3N_6H_3(C_2H_5)_3 + H_2O = C_3N_5H_2(C_2H_5)_3O + NH_3$. Mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr führt zu Cyanursäureester: $C_3N_6H_3(C_2H_5)_3 + 3H_2O = C_3N_3O_3(C_2H_5)_3 + 3NH_3$ (616). Die Platinverbindung, $C_3N_6H_3(C_2H_5)_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht löslich (784).

Triisoamylmelamin, $C_3N_6H_3(C_5H_{11})_3$ (616). Zäher, stark alkalischer Syrup, unlöslich in Wasser und wässriger Salzsäure. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid gelbe, in Wasser lösliche Krystalle von $C_3N_6H_3(C_5H_{11})_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Triäthylidenmelamin, $C_3N_6(C_2H_4)_3 + H_2O$. Eine Lösung von Cyanamid in Aldehyd verwandelt sich in der Kälte binnen 24 Stunden, in der Wärme schneller, in eine harzige Masse, aus deren alkoholischer Lösung die obige Verbindung durch Aether in weissen, amorphen Flocken, durch Anilin, Benzol oder Chloroform in kleinen Blättchen gefällt wird (828). (Valeraldehyd bildet eine ähnliche Verbindung.)

Triallylmelamin, $C_3N_6H_3(C_3H_5)_3$, vergl. (784) (Sinamin), wird durch Entschwefeln von Allylsulfoharnstoff mittelst Quecksilberoxyd (829) oder Bleihydroxyd (802) gewonnen. Aus der zur Syrupsconsistenz verdampften Lösung krystallisirt nach Monaten die Verbindung in harten, glänzenden, vierseitigen Prismen des monoklinen Systems. Sie enthält in dieser Form 1½ Mol. Krystallwasser, welche sie bei 100° unter Schmelzung verliert. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen schmecken bitter, reagiren stark alkalisch, fällen Metalloxyde und treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Fichtenholz wird durch sie intensiv gelb gefärbt.

Die Salze des Triallylmelamins scheinen, mit Ausnahme des oxalsauren, nicht zu krystallisiren. Aus der salzsauren Lösung der Base wird durch Quecksilberchlorid die farblose Verbindung $C_3N_6H_3(C_3H_5)_3 \cdot 3HgCl_2$, durch Platinchlorid ein gelbweisser, flockiger Niederschlag gefällt.

Triäthyltriallylmelamin, $C_3N_6(C_2H_5)_3(C_3H_5)_3$ (»Aethylsinamin«), wurde aus Aethylallylsulfoharnstoff durch Entschweflung mittelst Bleihydroxyd erhalten (831). Es krystallisirt aus Aether in dendritischen Nadeln von stark bitterem Geschmack. Schmp. 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine weisse, flockige Fällung, mit Platinchlorid eine aus Alkohol in Warzen krystallisirende Verbindung.

Triphenylmelamin, $C_3N_6H_3(C_6H_5)_3$, entsteht in der Wärme, allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Polymerisirung des Phenylcyanamids (616). Es ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in Prismen, die bei 162—163° schmelzen. Durch kurzes Sieden seiner mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung wird das Triphenylmelamin in Cyanursäure-Phenylester übergeführt. Die Platinverbindung, $C_3N_6H_3(C_6H_5)_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ist ein gelber, gut krystallisirter Niederschlag.

Pseudotriphenylmelamin ist eine mit dem Triphenylmelamin isomere Verbindung, $(CN_2H \cdot C_6H_5)_x$, genannt worden, welche neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Tribenzoylmelamin auftritt. Nur in Phenol löslich und daraus durch Alkohol in gelben, glänzenden Prismen fällbar, die selbst bei 360° noch nicht schmelzen (806).

Tetraphenylmelamin, $C_3N_6H_2(C_6H_5)_4$, bildet sich beim Erhitzen von Diphenylguanidin (Melanilin) auf 170—180°: $3C_{13}N_3H_{13} = 2C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_3 + C_{27}N_6H_{22}$ (833), somit auch beim Einleiten von Cyanchlorid in fast auf seinen Siedepunkt erhitztes Anilin (834). Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 217° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether (833). Beim Kochen mit Salzsäure wird kein Cyanursäureester gebildet (833). Mit viel Salzsäure auf 280° erhitzt zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Anilin und Ammoniak. Für sich oder mit Kaliumhydroxyd destillirt liefert sie Ammoniak, Anilin und Diphenylamin. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Sulfanilsäure (834).

$C_{27}N_6H_{22} \cdot HCl$. Schwer lösliche, rhombische Prismen. — $(C_{27}N_6H_{22} \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ Hellgelber, anfangs amorpher, aber schnell krystallinisch werdender Niederschlag. — Das salpetersaure Salz bildet in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, feine Nadeln (833).

Als Hexaphenylmelamin, $C_3N_6(C_6H_5)_6$, ist allem Anschein nach das bei 292° schmelzende, polymerisirte Diphenylcyanamid zu betrachten, welches bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf stark erhitztes Diphenylamin aus zunächst entstehendem salzsaurem Tetraphenylguanidin gebildet wird (835). (Vergl. Bd. I, pag. 644).

Tetratolylmelamin, $C_3N_6H_2 \cdot (C_6H_4 \cdot CH_3)_4$ (?) (833).

Tribenzylmelamin, $C_3N_6H_3(CH_2 \cdot C_6H_5)_3$. S. unter »Benzylverbindungen«.

Säurederivate des Melamins:

Formomelamin (?), $C_3N_6H_5(CHO)$. Durch Erhitzen von Cyanamid mit Oxalsäureester auf 110—120° erhalten. In Wasser unlösliche, voluminöse, gelbliche Masse (832).

Triacetylmelamin ist vermuthlich das feste Polymerisationsprodukt des Acetylcyanamids (804).

Benzoylmelamin, $C_3N_6H_5(C_7H_5O)$?, scheint bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid zu entstehen (806).

Tribenzoylmelamin, $C_3N_6H_3(C_7H_5O)_3$. Neben Benzoylcyanamid als dessen Polymerisationsprodukt erhalten (806). Gelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, bei 275° unter Zersetzung schmelzend. Im Wasserstoffstrom erhitzt liefert es Kohlensäure, Blausäure, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin.

Chlorcyanamid, $C_3N_5ClH_4\left[= NH:C{<}^{N:CCl}_{NH \cdot C(NH)}{>}NH\ (757)\right]$. Produkt der Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem Ammoniak auf Cyanurchlorid (598, 830). Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen in Salzsäure, Salmiak und Mellon zerfällt. Von Kalilauge wird es in gelinder Wärme gelöst, worauf Salzsäure Ammelin fällt.

Chlorocyananilid, $C_{15}N_5ClH_{12}$, entsteht auf analoge Weise aus Anilin und Cyanurchlorid (836). Es krystallisirt aus Weingeist in Blättern.

Melidoessigsäure, $C_3N_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch Einwirkung von Chloressigsäureester und Natriumalkoholat auf Cyanamid erhalten (785). Sie verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen. Aus der Lösung ihrer Salzsäureverbindung wird sie durch Ammoniak in der Kälte amorph, in der Hitze krystallinisch gefällt. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem, reichlich in heissem Wasser, woraus die Säure in Blättchen oder Nadeln krystallisirt. Leicht löslich in Alkalien und Barytwasser, sowie in Mineralsäuren, aber nicht in Ammoniak und in Essigsäure. Schwach giftig. In der Hitze zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Kaliumsalz. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in starker Kalilauge und in absolutem Alkohol. Es zieht, wie das ähnliche Natriumsalz, aus der Luft schnell Kohlensäure an.

Verbindungen mit Säuren: $C_5N_6H_8O_2 \cdot HCl$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, in starker Salzsäure fast unlösliche, lange Nadeln, die von siedendem Wasser etwas zersetzt werden. — $C_5N_6H_8O_2 \cdot NO_3H$ krystallisirt in rautenförmigen Tafeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind. — $(C_5N_6H_8O_2)_2 \cdot SO_4H_2 + 4H_2O$. Grosse, dicke Prismen.

Die Phosphorsäureverbindung bildet Nadeln, die durch Alkohol zersetzt werden. — Die Verbindung $C_5N_6H_8O_2 \cdot NO_3Ag + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, in der Kälte fast unlöslichen Nadeln.

Cyanmelamidin ist eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7N_{13}H_{15}O$ genannt worden, welche unter Bildung von Schwefelblei und Entwicklung von Ammoniak entsteht, wenn fein vertheiltes Blei in schmelzendes Rhodanguanidin eingetragen wird (668). Sie ist leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Die neutral reagirende wässrige Lösung erstarrt beim Eindampfen zu einer gallertartigen Masse, aber beim Erkalten der heissen Lösung erhält man krystallinische Krusten. Bei etwa 250° wird das Cyanmelamidin ohne Schmelzung zersetzt. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entstehen Blausäure und Melamin: $C_7N_{13}H_{15}O = 2C_3N_6H_6 + CNH + H_2O$. Auch durch übermangansaures Kalium wird Melamin erzeugt. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird unter Blausäureentwicklung salpetersaures Ammelin gebildet. Ebenso giebt salpetersaures Silber mit der Lösung des Cyanmelamidins einen Niederschlag von Ammelinsilber, während salpetersaures Ammelin in Lösung bleibt.

Melam, $C_6N_{11}H_9$. Von LIEBIG 1834 durch Erhitzen von Rhodanammonium dargestellt.

Man erhitzt das Rhodanammonium schnell auf 300° und erhält es bei dieser Temperatur, so lange noch Dämpfe entweichen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und mit siedender, mässig starker Kalilauge behandelt, aus welcher sich beim Erkalten das Melam ausscheidet (598, 641).

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heisser Kalilauge, aus welcher es beim Erkalten als weisses, körniges Pulver ausgeschieden wird. Das Melam geht weder mit Basen noch mit Säuren Verbindungen ein, [vergl. indess (838)]. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Melamin und Ammelin. In der Kalischmelze liefert es cyansaures Kalium. Beim Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstehen Ammoniak und Ammelin. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird Cyanursäure gebildet (598). Concentrirte Schwefelsäure erzeugt bei 100° Melamin, bei 150° Melanurensäure (820).

Es ist wahrscheinlich, dass das Melam bei dem Erhitzen des Rhodanammoniums nach der Gleichung: $2C_3N_6H_6 = NH_3 + C_6N_{11}H_9$, aus vorher entstandenem Melamin gebildet wird.

Ammelin, $C_3N_5H_5O \cdot \left[= NH{:}C \begin{matrix} < NH \cdot CO \\ < NH \cdot C(NH) \end{matrix} > NH ?\ (757)\right]$. Es entsteht neben Melamin bei anhaltendem Kochen von Melam mit Kalilauge: $C_6N_{11}H_9 + H_2O = C_3N_5H_5O + C_3N_6H_6$, neben Ammoniak beim Kochen desselben mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (598), sowie beim Kochen von Melamin mit verdünnter Salpetersäure (599), neben Blausäure bei anhaltendem Kochen von Cyanmelamidin mit starker Salpetersäure (668).

Nachdem aus der durch Kochen von Melam mit Kalilauge erhaltenen Flüssigkeit nach dem Eindampfen das Melamin sich ausgeschieden hat, wird das Ammelin durch Essigsäure gefällt. Zur Reinigung führt man es in sein salpetersaures Salz über und fällt es aus dessen Lösung durch Ammoniak.

Weisses Pulver, amorph, wenn durch Säuren, krystallinisch, wenn durch

Ammoniak gefällt. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Essigsäure und kohlensauren Alkalien, löslich in Kalilauge und in Mineralsäuren, wenig in kaltem Ammoniak.

Beim Erhitzen liefert es Mellon, Ammoniak und ein krystallinisches Sublimat. In der Kalischmelze wird reines cyansaures Kalium gebildet (598). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Ammelin zunächst in Ammelid, schliesslich in Cyanursäure übergeführt (599).

Das Ammelin ist eine schwache Base, bildet mit Mineralsäuren krystallisirbare Salze, die aber schon durch Wasser theilweise zersetzt werden.

$C_3N_5H_5O \cdot NO_3H$. Quadratische Säulen (598) oder Nadeln (668). — Durch Fällung seiner Lösung mit salpetersaurem Silber entsteht $C_3N_5H_5O \cdot NO_3Ag$ als krystallinischer Niederschlag (598). — Aus der Lösung des Ammelins in concentrirtem Ammoniak fällt salpetersaures Silber einen pulvrigen Niederschlag, $C_3N_5H_4AgO$ (839), [oder $C_3N_5H_5O \cdot AgOH$? (668)].

Triäthylammelin, $C_3N_5H_2(C_2H_5)_3O$, entsteht aus dem Triäthylmelamin bei längerer Berührung oder kurzem Aufkochen mit concentrirter Salzsäure (784). Syrupdicke Flüssigkeit. Das Platindoppelsalz krystallisirt sehr gut in vierseitigen Prismen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind.

Benzoylammelin, $C_3N_5H_4(C_7H_5O)O$, wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyanamid erhalten (806). Braunes, in Alkohol lösliches, in Wasser und Aether unlösliches Harz, welches, im Wasserstoffstrom erhitzt, in Cyanamid, Kohlensäure und Benzonitril zerfällt.

Ammelid, $C_6N_9H_9O_3$. Als Ammelid wurde von LIEBIG (598) eine Substanz bezeichnet, welche einerseits durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Melam oder Ammelin, andererseits durch Erhitzen von Melamin [oder Ammelin (599)] mit concentrirter Salpetersäure erhalten wurde. LAURENT und GERHARDT (839) glaubten die Zusammensetzung nicht durch die obige LIEBIG'sche Formel, sondern durch $C_3N_4H_4O_2$ ausdrücken zu müssen. Spätere Untersuchungen (841, 820) haben ergeben, dass dem Produkt der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Melam, Melamin oder Ammelin wirklich die letztere Formel zukommt, und dass es identisch ist mit der von LIEBIG und WÖHLER durch Erhitzen von Harnstoff erhaltenen »Melanurensäure«. Dagegen muss dem Körper, der aus Melamin oder Ammelin beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure entsteht, die Formel $C_6N_9H_9O_3$ beigelegt werden. Man stellt dieses »Ammelid« zweckmässig dar durch Erhitzen von salpetersaurem Ammelin bis zum Festwerden der geschmolzenen Masse, Lösen des unreinen Produkts in concentrirter Schwefelsäure und Fällen durch Weingeist (599, 841).

Beim Kochen von Mellonkalium mit Kalilauge entstehen zunächst Ammelid und Cyamelursäure. Nach dem Auskrystallisiren der letzteren kann das Ammelid durch Salmiak gefällt werden. Bei fortgesetztem Kochen mit Kalilauge wird das Ammelid in Ammoniak und Melanurensäure, und endlich die letztere weiter in Ammoniak und Cyanursäure gespalten (837).

Mit dem Ammelid identisch ist der anfangs als »Cyanharnstoff« (842) bezeichnete Körper, welcher beim Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Cyanjodid auf 140—150° entsteht (586, 843). Ammelid, oder eine ihm sehr ähnliche isomere Verbindung, entsteht ferner in geringer Menge, wenn Cyanamid mit wenig 65proc. Schwefelsäure versetzt wird (781). Es wurde endlich unter den Produkten gefunden, welche durch Erhitzen des Isuretins über seinen Schmelzpunkt gebildet werden (844).

Das Ammelid ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Säuren und Alkalien, aber nur sehr wenig in Ammoniak (Melanurensäure ist darin leicht löslich). Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert es keine krystallisirbare Ver-

bindungen. Auch die salpetersaure Lösung giebt keine oder nur undeutliche Krystalle. (Die Salpetersäureverbindung der Melanurensäure ist leicht krystallisirbar.) Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure zerfällt das Ammelid in Cyanursäure und Ammoniak (599).

Aus der salpetersauren Lösung des Ammelids wird durch salpetersaures Silber die schwer lösliche, in Blättern krystallisirende Verbindung $C_6N_9H_9O_3 + 2NO_3Ag$ erhalten. Aus den warm gemischten Lösungen fällt Ammoniak $C_6N_9H_7Ag_2O_3$ als weissen, in überschüssigem Ammoniak leicht löslichen Niederschlag (599).

Melanurensäure, $C_3N_4H_4O_2\left(=NH:C{<}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CN}{>}NH?\right)$. Von Wöhler und Liebig neben Cyanursäure bei der langsamen trocknen Destillation von Harnstoff gewonnen (845, 837). Die beim Erwärmen von Melam, Melamin oder Ammelin mit concentrirter Schwefelsäure entstehende, von Liebig (598) für Ammelid gehaltene Substanz ist ebenfalls Melanurensäure (839, 841, 820). Dieselbe entsteht ferner durch Addition von Kohlensäure zu Dicyandiamid, wenn dieses mit Wasser anhaltend auf 160—170°, oder besser mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak auf 120—130° erhitzt wird (809, 840). $C_2N_4H_4 + 4H_2O = 2CO_2 + 4NH_3$ und $C_2N_4H_4 + CO_2 = C_3N_4H_4O_2$. Sie bildet sich beim Kochen von Mellonkalium mit Kalilauge durch Abspaltung von Ammoniak aus dem zunächst entstehenden Ammelid (837). Sie wurde endlich beim Erhitzen von Cyanamid mit überschüssigem Cyanbromid auf 100° (846) und in geringer Menge bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen erhalten (847).

Die Melanurensäure löst sich nicht in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, sehr schwer in siedendem Wasser, aus welchem sie sich als weisses, mikrokrystallinisches Pulver abscheidet (840). Leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien, auch in Ammoniak. Durch längeres Kochen mit Säuren oder Alkalien wird sie in Ammoniak und Cyanursäure gespalten (845, 837). In einem Strom feuchter Kohlensäure erhitzt geht sie in Cyanamid über (785).

Mit Basen sowohl, wie mit Säuren liefert die Melanurensäure krystallisirbare Verbindungen:

Das Ammoniaksalz krystallisirt in glänzenden Prismen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft allmählich alles Ammoniak verlieren und die freie Säure in Afterkrystallen hinterlassen (809). — $(C_3N_4H_3O_2)_2Ba + 2H_2O$. Seideglänzende, büschelförmig gruppirte Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen (809). — $C_3N_4H_3O_2Ag$ wird aus einer Lösung von Melanurensäure in concentrirtem Ammoniak durch salpetersaures Silber gefällt (839). — $C_3N_4H_3O_2Ag + NO_3Ag$ scheint der Niederschlag zu sein, der in nur schwach ammoniakalischer Lösung entsteht (809). — Aus der Lösung in verdünnter Kalilauge wird durch salpetersaures Silber eine andere Silberverbindung gefällt (837). Aus der siedenden Lösung des Bariumsalzes fällt essigsaures Blei das krystallinische Doppelsalz, $C_3N_4H_3O_2\cdot Pb\cdot C_2H_3O$ (809).

Von den Verbindungen mit Säuren krystallisirt $C_3N_4H_4O_2\cdot HCl$ in Nadeln, $C_3N_4H_4O_2\cdot NO_3H$ in Schuppen oder glasglänzenden Prismen (841, 809).

Als Ester der Melanurensäure sind vielleicht die oben als »Amidocyanursäureester« beschriebenen Körper zu betrachten.

Mellon, $C_6N_9H_3$ (Hydromellon). Mit dem Namen Mellon (Melon) wurde von Liebig (598) zuerst eine gelbe, pulvrige Substanz bezeichnet, welche beim sehr starken Erhitzen von Quecksilberrhodanid zurückbleibt, und für welche Liebig die Zusammensetzung C_3N_4 ermittelte. Er hielt sie für identisch mit dem ähnlichen Körper, der als Rückstand aus Pseudoschwefelcyan (und vielen anderen wasserstoffhaltigen Cyanverbindungen) erhalten wird. In diesem letzteren Körper wurde indess später (849, 839) ein Wasserstoffgehalt ermittelt. Laurent und

Gerhardt (839) stellten für ihn die obige Formel $C_6N_9H_3$ auf und bezeichneten ihn als »Hydromellon«, zum Unterschied von der anfänglich von Liebig »Mellon« genannten, später nicht wieder untersuchten wasserstofffreien Verbindung C_3N_4, in welcher man vielleicht das Tricyanurtriamid $(C_3N_3)_3N_3$ zu sehen hat. Liebig glaubte in diesem seinem Mellon das isolirte Radikal der darnach als »Mellonmetalle« bezeichneten Verbindungen zu sehen (Mellonkalium = C_3N_4K), und nachdem er für diese Verbindungen später die wirkliche Zusammensetzung $C_9N_{13}M_3$ ermittelt hatte (837), blieb auch für die darin enthaltene Atomgruppe C_9N_{13} der Name Mellon in Gebrauch, obgleich die »Mellonwasserstoffsäure« und ihre Salze, die Mellonmetalle, zu keiner der als Mellon bezeichneten Substanzen in einfacher Beziehung stehen.

Das Mellon (Hydromellon), $C_6N_9H_3$, entsteht bei beginnender Glühhitze aus dem Melam ($C_6N_{11}H_9 = C_6N_9H_3 + 2NH_3$) und aus einer grossen Anzahl anderer Cyanverbindungen, welche beim Erhitzen vorher Melam liefern, wie Rhodanammonium, Pseudoschwefelcyan, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorcyanamid u. a. (848, 839).

Darstellung. Chlorcyanamid wird stark erhitzt, bis keine Salzsäure und kein Salmiak mehr entweicht (839).

Hellgelbes, in den verschiedenen Lösungsmitteln, auch in verdünnten Säuren und Alkalien ganz unlösliches Pulver. Beim Glühen zerfällt es in Stickstoff, Dicyan und Blausäure, beim Kochen mit Kalilauge in Mellonkalium und Ammoniak. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Cyanilsäuse (598).

Mellonwasserstoff, $C_9N_{13}H_3$. Das Kaliumsalz dieser Säure, das Mellonkalium, $C_9N_{13}K_3$, bildet sich beim Schmelzen von Rhodankalium mit Melam oder Mellon, mit Antimon- oder Wismuthchlorür (837), auch beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Blutlaugensalz (853, 848): $13CNSK = C_9N_{13}K_3 + 5K_2S + 4CS_2$, sowie beim Schmelzen von Mellon mit kohlensaurem Kalium (850): $3C_6N_9H_3 + 3CO_3K_2 = 2C_9N_{13}K_3 + NH_3 + 3CO_2 + 3H_2O$.

Darstellung. Melam wird anhaltend und stark bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt, der Rückstand mit kohlensaurem Kalium zusammengeschmolzen, und das entstandene Mellonkalium aus Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure krystallisirt (850), vergl. (848, 851, 837, 852).

Eine Lösung der freien Mellonwasserstoffsäure lässt sich aus dem mittelst Quecksilberchlorid aus Mellonkaliumlösung gefällten Mellonquecksilber gewinnen, indem man dieses in verdünnter Blausäure löst, mit Schwefelwasserstoff fällt und aus dem Filtrat durch gelindes Erwärmen die Blausäure entfernt (837).

Die Lösung der Mellonwasserstoffsäure reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Sie lässt sich selbst im Vacuum nicht concentriren, ohne unter Abscheidung weisser Häute oder Flocken grösstentheils zersetzt zu werden (837).

Beim Kochen des Mellonkaliums mit Kalilauge entstehen zunächst unter Abspaltung von Ammoniak Ammelid und das Kaliumsalz der Cyamelursäure; bei längerem Sieden spaltet sich das Ammelid in Ammoniak und Melanurensäure, und schliesslich enthält die Lösung nur cyanursaures Kalium (837), vergl. (852). Auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird aus dem Mellonkalium schliesslich ausser Salmiak und Chlorkalium nur Cyanursäure gebildet (837).

Die Mellonwasserstoffsäure ist dreibasisch und vermag z. B. mit Kalium drei verschiedene Salze zu bilden.

Mellonkalium (837). Das normale Salz, $C_9N_{13}K_3 + 5H_2O$, bildet sehr feine, seideglänzende Nadeln von bitterem Geschmack, bei gewöhnlicher Temperatur in 37 Thln. Wasser

in der Wärme viel leichter löslich. Unlöslich in Alkohol. Es wird erst bei 200° wasserfrei, schmilzt in Rothglühhitze ohne Zersetzung, zersetzt sich in stärkerer Hitze in Stickstoff, Dicyan und Cyankalium. — Das sekundäre Salz, $C_9N_{13}HK_2 + 3H_2O$, krystallisirt aus einer warm gesättigten und mit dem gleichen Volumen concentrirter Essigsäure versetzten Lösung des vorigen Salzes in schief rhombischen Blättchen, die in der Wärme verwittern. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in das normale und in das unlösliche primäre Salz, $C_9N_{13}H_2K$, welches einen kreideähnlichen, selbst in siedendem Wasser nur wenig löslichen Niederschlag bildet. Leicht löst es sich in essigsaurem Kalium. Man erhält dieses primäre Salz auch durch Eingiessen einer mässig verdünnten Lösung des tertiären Salzes in warme, verdünnte Salzsäure.

Mellonnatrium und Mellonammonium (848). — Mellonbarium, $(C_9N_{13})_2Ba_3 + 6H_2O$. Weisser Niederschlag, aus viel heissem Wasser in kurzen, durchsichtigen Nadeln krystallisirend. — Mellonstrontium, leichter lösliche, feine Nadeln. — Melloncalcium, $(C_9N_{13})_2Ca_3 + 4H_2O$. In heissem Wasser viel leichter löslich. — Mellonmagnesium (848).

Die Mellonverbindungen der Schwermetalle werden als unlösliche Niederschläge erhalten. Mellonquecksilber entsteht aus heiss gemischten Lösungen von Rhodankalium und Quecksilberchlorid als krystallinischer, in verdünnter Blausäure löslicher Niederschlag. — Mellonkupfer, $(C_9N_{13})_2Cu_3 + 5H_2O$, ist ein schön papageigrüner Niederschlag (848). — Mellonsilber, $C_9N_{13}Ag_3$. Weisse, gallertartige Fällung, bei 180° wasserfrei. Hinterlässt beim Glühen Silber und Paracyan (848, 837).

Cyamelursäure, $C_6N_7O_3H_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Das Kaliumsalz dieser Säure erhält man durch Kochen von Mellonkalium oder von Mellon mit Kalilauge (852). $2C_9N_{13}K_3 + 3KOH + 6H_2O = 3C_6N_7O_3K_3 + 5NH_3$. — $C_6N_9H_3 + 3KOH = C_6N_7O_3K_3 + 2NH_3$.

Darstellung. Das durch starkes Erhitzen von Melam erhaltene Mellon wird in heisser, concentrirter Kalilauge gelöst, und aus der Lösung des beim Erkalten krystallisirenden cyamelursauren Salzes die freie Säure durch Salzsäure gefällt (850).

Krystallinisches Pulver oder Krusten, bei 17° in 420 Thln. Wasser, in der Hitze und bei Anwesenheit von Salzsäure viel leichter löslich. Erst gegen 200° wasserfrei. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge wird die Säure in Cyanursäure und Ammoniak gespalten (837). Cyanursäure scheint auch beim Kochen mit Salpetersäure, sowie neben Mellon und Cyansäure beim starken Erhitzen der Cyamelursäure zu entstehen (852).

Die Cyamelursäure ist eine starke, dreibasische Säure. Sie zersetzt kohlensaure Salze.

$C_6N_7O_3K_3 + 3H_2O$ (852, 837), lange Nadeln, bei 18° in 7·4 Thln., bei 100° in 1—2 Thln. Wasser löslich. Die Lösung reagirt alkalisch. — $C_6N_7O_3H_2K + 2H_2O$ wird aus der warmen, mässig concentrirten Lösung des normalen Salzes durch Essigsäure in dünnen, irisirenden Blättchen ausgeschieden. — $(C_6N_7O_3)_2Ba_3$, krystallinischer Niederschlag, der bei 120° getrocknet $1H_2O$ enthält. — $C_6N_7O_3Ag_3$, käsiger, amorpher Niederschlag (852).

Cyanphosphor, $P(CN)_3$ (854, 855). Durch 6—8stündiges Erhitzen von trocknem Cyansilber mit Phosphortrichlorid auf 130—140° erhalten. Der Röhreninhalt wird durch Erwärmen von dem überschüssigen Phosphortrichlorid befreit und im Kohlensäurestrom auf 130—140° erhitzt, wobei der Cyanphosphor in langen, weissen Nadeln oder in Tafeln sublimirt. Schmp. 200—203°. Der Siedepunkt liegt nur wenige Grade höher. An der Luft tritt schon bei der Berührung mit einem warmen Glasstabe Entzündung ein. Mit Wasser zersetzen die Krystalle sich stürmisch zu Blausäure und phosphoriger Säure. Mit Alkoholen werden Phosphorigsäureester und Blausäure gebildet. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Phosphortrichlorid ist der Cyanphosphor in geringem Grade löslich.

Cyanäthylphosphid, $PH(CN)(C_2H_5)$ (856). Durch mehrstündiges Erhitzen

von Cyanchlorid und Phosphorwasserstoff in ätherischer Lösung auf 100° dargestellt: $CNCl + PH_3 + (C_2H_5)_2O = PH(CN)(C_2H_5) + HCl + C_2H_5 \cdot OH$. Rhombische Tafeln, löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Schmp. 49—50°.

Rhodanphosphor, $P(CNS)_3$ (857). Phosphortrichlorid wirkt auf Rhodanblei beim Erwärmen auf 50—60° äusserst stürmisch ein. Mengt man das Rhodanid mit dem gleichen Gewicht Sand, so entsteht beim Erhitzen eine halbflüssige Masse, welche, in sehr kleinen Mengen vorsichtig destillirt, ein Gemenge von Rhodanphosphor, Phosphorchlorür und Schwefelkohlenstoff liefert. Durch Erhitzen auf 200° werden die letzteren beiden entfernt; der zurückbleibende Rhodanphosphor wird mit kaltem Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und sehr vorsichtig destillirt. Farblose, selbst bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·625 bei 18°, mit Wasser nicht mischbar, aber löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Bei 260—270° beginnt sie zu sieden und wird in wenig höherer Temperatur zersetzt. Durch Wasser wird der Rhodanphosphor in der Kälte nur langsam, durch Säuren und Alkalien schneller in Sulfocyansäure und phosphorige Säure zerlegt.

Rhodanarsen, $As(CNS)_3$ (857). In sehr geringer Menge aus Arsenchlorid und Rhodanblei erhalten. Es verflüchtigt sich gegen 400° und bildet ölige Tropfen, die bald zu salmiakähnlichen Krystallen erstarren. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Wasser zersetzt es zu Sulfocyansäure und arseniger Säure.

Rhodansilicium, $Si(CNS)_4$ (857). Wird Rhodanblei am Rückflusskühler mit Siliciumchlorid übergossen, so tritt bald eine lebhafte Reaction ein. Nach Beendigung derselben bleibt eine harte, gelbe Masse zurück, aus welcher sich durch vorsichtiges Destilliren das Rhodansilicium isoliren lässt. Es erstarrt sofort zu farblosen, langen, dem Acetamid ähnlichen Prismen, schmilzt bei 142° und siedet gegen 300° ohne bei dieser Temperatur, oder selbst bei 400° zersetzt zu werden. Unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w., einigermaassen löslich in mit trockner Sulfocyansäure gesättigtem Benzol, woraus das Rhodansilicium in kleinen, rechtwinkligen Prismen krystallisirt. Wasser zersetzt es ruhig in Sulfocyansäure und compakte Kieselsäure. Schon an feuchter Luft wird es in wenigen Minuten völlig zersetzt. Absoluter Alkohol bildet Sulfocyansäure und Kieselsäureester. O. JACOBSEN.

Cymole und isomere Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{14}$.*)

Tetramethylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_4$, ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

*) 1) REUTER, Ber. 11, pag. 31; JACOBSEN, Ber. 12, pag. 434. 2) JANNASCH u. FITTIG, Zeit. Chem. 1870, pag. 161; JANNASCH, Ber. 10, pag. 1354. 3) JANNASCH, Ber. 7, pag. 692. 4) ADOR u. RILLIET, Ber. 12, pag. 331; JACOBSEN, Ber. 14, pag. 2624. 5) Ann. 216, pag. 200. 6) JANNASCH, Ber. 8, pag. 356; BIELEFELDT, Ann. 198, pag. 380. 7) WROBLEWSKY, Ann. 192, pag. 214. 8) JACOBSEN, Ber. 7, pag. 1430. 9) FITTIG u. ERNST, Ann. 139, pag. 192. 10) FITTIG u. KÖNIG, Ann. 144, pag. 285. 11) CLAUS u. HANSEN, Ber. 13, pag. 897. 12) CLAUS u. STÜSSE, Ber. 13, pag. 899. 13) GERHARDT u. CAHOURS, Ann. 38, pag. 101, 345. 14) KELBE, Ann. 210, pag. 1—8. Ausführliche Zusammenstellung d. Litteratur. 15) FITTIG, Ann. 149, pag. 344. 16) FITTICA, ibid. 172, pag. 307. 17) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 2049. 18) DUMAS u. DELANDE, Ann. 38, pag. 342. 19) POTT, Ber. 2, pag. 121. 20) WRIGHT, Jahr. 1873, pag. 366. 21) SPICA, Ber. 16, pag. 791. 22) LANDOLPH, Ber. 10, pag. 1312 23) OPPENHEIM, Ber. 5, pag. 94, 628. 24) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 7, pag. 625. 25) RICHTER u. ORLOWSKY, Ber. 6, pag. 1257. 26) FITTICA, Ann. 172, pag. 305. 27) KRAUT, Ann. 192, pag. 222. 28) JACOBSEN, Ber. 12, pag. 434. 29) LEEDS, Ber. 14, pag. 484. 30) GUSTAVSON,

1. Durol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{CH_3}$, wird durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf Brompseudocumol (2) und Dibromortho- und -paraxylol (3) dargestellt. Es entsteht auch aus Toluol (4), Chlormethyl und Aluminiumchlorid. Es wird aus Alkohol in farblosen monoklinen (55) Krystallen erhalten, welche bei 80° schmelzen. Siedep. 193–195°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Durch Oxydationsmittel wird es in Cumylsäure und Cumidinsäure übergeführt (56). Erstere ist identisch mit der aus pseudocumolsulfosaurem Kalium, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{SO_3K}$, und Natriumformiat dargestellten Cumylsäure (1).

Monobromdurol (5), $C_6HBr(CH_3)_4$, bildet grosse, bei 65° schmelzende Blätter.

Dibromdurol (1, 4), $C_6Br_2(CH_3)_4$, bildet lange, bei 200° schmelzende Nadeln.

Dinitrodurol (2, 4), $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$, krystallisirt in Prismen. Schmelzpunkt 205° (209°).

2. Isodurol (6), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{CH_3}$, wird aus Brommesitylen, Jodmethyl und Natrium dargestellt. Durch Einwirkung (4) von Aluminiumchlorid auf Toluol und Chlormethyl bildet sich derselbe Körper (57), ferner entsteht ein Kohlenwasserstoff, welcher identisch mit Isodurol zu sein scheint, beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein glühendes Rohr (54). Bei 195—197° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in drei isomere Isodurylsäuren, $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$, übergeführt (57).

Bromisodurol (6) ist eine bei 252—254° siedende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu perlmutterglänzenden Blättern erstarrt.

Dibromisodurol (6), lange, seidne Nadeln, selbst in heissem Alkohol wenig löslich. Schmp. 209° (57).

Dinitroisodurol (57), farblose, feine Prismen, leicht in heissem Alkohol löslich. Schmp. 156°.

Dimethyläthylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_2C_2H_5$, existirt in zwei Isomeren.

1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{C_2H_5}$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Bromäthyl und Bromxylol (7), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{Br}$, und durch Condensation (8) von Aceton und Methyläthylaceton mit concentrirter Schwefelsäure. Oel, welches bei 180—182° siedet und bei −20° noch nicht fest wird. Spec. Gew. 0·8644 bei 20°. Durch verdünnte Salpetersäure (7) wird es zu Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, und Uvitinsäure, $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$, oxydirt. Durch Eintragen in abgekühltes Brom entsteht

---

Ber. 11, pag. 1101. 31) KEKULÉ u. SCHRÖTTER, Ber. 12, pag. 2279; GUSTAVSON, Ber. 16, pag. 958. 32) GUSTAVSON, Ber. 12, pag. 694. 33) ÉTARD, Ann. chem. [5] 22, pag. 258. 34) ASCHENBRANDT, Ann. 216, pag. 212. 35) GERICHTEN, Ber. 10, pag. 1249. 36) Ders., Ber. 11, pag. 364. 37) LANDOLPH, Ber. 5, pag. 267. 38) WIMMEL u. CLAUS, Ber. 13, pag. 902. 39) LANDOLPH, Ber. 6, pag. 936. 40) GERICHTEN, Ber. 11, pag. 1091. 41) KRAUT, Ann. 92, pag. 70. 42) LADENBURG u. ENGELBRECHT, Ber. 10, pag. 1220. 43) FITTIG, KÖBRIG u. JILKE, Ann. 145, pag. 142. 44) BARLOW, Ann. 98, pag. 384. 45) WIDMAN, Ber. 15, pag. 166. 46) KELBE, Ann. 210, pag. 10 u. ff. 47) JACOBSEN, Ber. 12, pag. 430. 48) RADZIZEWSKY, Ber. 9, pag. 260. 49) GOLDSCHMIDT, Ber. 15, pag. 1066. 50) KÖHLER u. ARONHEIM, Ber. 8, pag. 509. 51) KELBE u. WARTH, Ann. 220, pag. 157. 52) ARMSTRONG u. MILLER, Ber. 16, pag. 2748. 53) BALBINO, Ber. 10, pag. 296. 54) MONTGOLFIER, Ann. chim. phys. 19, pag. 162. 55) HENNIGES, Zeitschr. f. Kryst. 7, pag. 523. 56) GIESSMANN, Ann. 216, pag. 200. 57) JACOBSEN, Ber. 15, pag. 1854.

Tribromdimethyläthylbenzol (8), $C_6Br_3(CH_3)_2C_2H_5$, welches in feinen, bei 218° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Salpeter- und Schwefelsäure erzeugt

Trinitrodimethyläthylbenzol (8), $C_6(NO_2)_3(CH_3)_2C_2H_5$, farblose Nadeln, welche bei 238° schmelzen.

2. Dimethyläthylbenzol (9), aus Brom-m-Xylol, Bromäthyl und Natrium dargestellt, siedet bei 183—184°. Spec. Gew. 0·878 bei 20°.

Das Trinitroderivat bildet bei 119° schmelzende Nadeln.

p-Diäthylbenzol (10), $C_6H_4\underset{1}{C_2H_5}\underset{4}{C_2H_5}$, wird aus p-Bromäthylbenzol oder p-Dibrombenzol (34), Bromäthyl und Natrium dargestellt und bildet eine bei 181—182° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·871 bei 20°. Durch Oxydationsmittel wird es in Aethylbenzoesäure, $C_6H_4{}^{C_2H_5}_{COOH}$, und Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, übergeführt. Auch durch Einleiten von Aethylen in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid entsteht Diäthylbenzol, welches jedoch nicht rein zu gewinnen ist.

Methylpropylbenzol, Cymol, $C_6H_4CH_3C_3H_7$, ist in fünf Modificationen bekannt, von denen drei normales Propyl, $CH_2CH_2CH_3$, zwei Isopropyl, $CH{}^{CH_3}_{CH_3}$, enthalten.

1. o-Methylpropylbenzol, o-Cymol (11), $C_6H_4\underset{1}{CH_3}(\underset{2}{CH_2}CH_2CH_3)$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von o-Bromtoluol und Propylbromid. Farblose, bei 181—182° siedende Flüssigkeit, von angenehm aromatischem Geruche.

2. m-Methylpropylbenzol, m-Cymol (12), $C_6H_4\underset{1}{CH_3}(\underset{3}{CH_2}CH_2CH_3)$, aus m-Bromtoluol, Propylbromid und Natrium dargestellt, bildet eine bei 176—177·5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·863 bei 16°.

3. p-Methylpropylbenzol, p-Cymol, $C_6H_4\underset{1}{CH_3}(\underset{4}{CH_2}CH_2CH_3)$. Dieses am längsten bekannte Cymol wurde zuerst im Römisch-Kümmelöl (Oel von *Cuminum Cyminum*) (13) aufgefunden und ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (14) gewesen. Es findet sich ausserdem in vielen anderen Oelen, z. B. im Oel von *Ptychotis Ajowan*, vom Wasserschierling *(Cicuta virosa)*, im Muskatöl, im Thymianöl, im Eucalyptusöl und im russischen Terpentinöl. Seine Bildungsweisen und Darstellungsmethoden sind ebenfalls sehr zahlreich. Synthetisch ist es aus p-Bromtoluol (15, 16, 17), Propylbromid und Natrium dargestellt worden. Es entsteht ferner durch Behandlung von Campher, $C_{10}H_{16}O$, mit Wasser entziehenden Mitteln, wie Phosphorsäureanhydrid (18), Phosphorpentachlorid (20), Schwefelphosphor (19), Chlorzink und Fluorbor (22). Der mittelst Schwefelphosphor erhaltene Kohlenwasserstoff enthält ein Cymol (21), welches in m-Toluylsäure und Isophtalsäure übergeführt werden kann, also m-Propyl- oder Isopropyltoluol. Die Terpene, $C_{10}H_{16}$, verlieren durch Einwirkung von Brom (23), Jod (24) und Schwefelsäure (25) Wasserstoff und gehen in p-Cymol über. Thymol (26) wird durch Schwefelphosphor, Cuminalkohol (27, 28) durch Kochen mit Zinkstaub in dasselbe umgewandelt. Zur Erklärung der letzten Reaction muss eine Ueberführung des im Cuminalkohol enthaltenen Isopropyls in Propyl angenommen werden.

Zur Darstellung (16) des Cymols werden gleiche Gewichtstheile Campher und Phosphorsäureanhydrid erwärmt, und der sich als leichtes Oel abscheidende Kohlenwasserstoff über wenig Phosphorsäureanhydrid und dann über Natrium destillirt.

p-Cymol (27) ist eine bei 174·8° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·8732 bei 0°, 0·8595 bei 15°. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu p-Toluylsäure, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Wird Untersalpetersäureanhydrid (29) als Oxydationsmittel benutzt, so entstehen neben Toluylsäure auch Nitrocymol und Oxalsäure. Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid wird p-Cymol (30) in Pentabromtoluol, $C_6Br_5CH_3$, und Isopropylbromid, $CHBr{CH_3 \atop CH_3}$, umgesetzt. Die Entstehung des letzteren beruht auf der Fähigkeit des Aluminiumbromids, das normale Propylbromid in die Isopropylverbindung (31) umzuwandeln. Innerlich genommen wird das Cymol in Form von Cuminsäure und Cuminursäure im Harn ausgeschieden (vergl. Art. Cuminverbindungen). Mit Aluminiumchlorid (32) und -Bromid (32), sowie mit Chromoxychlorid (33) geht das Cymol leicht zersetzliche Verbindungen ein. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte.

Chlor-p-Cymol, $C_6H_3ClCH_3C_3H_8$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Cl}\underset{4}{C_3H_7}$ (35), durch Einwirkung von Chlor auf Cymol bei Gegenwart von Jod dargestellt, siedet zwischen 208—211°. Spec. Gew. 1·014 bei 14°. Es liefert bei der Oxydation Chlortoluylsäure (Schmp. 195°). Dieses Chlorcymol (36) ist wahrscheinlich mit dem aus Carvakrol dargestellten identisch.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Cl}\underset{4}{C_3H_7}$ (36), aus Thymol und Phosphorpentachlorid erhalten, siedet zwischen 208° und 210°. Es giebt bei der Oxydation durch Salpetersäure Methylchlorhydrozimmtsäure, $C_6H_2ClCH_3C_2H_4CO_2H$.

Dichlor-p-Cymol, $C_6H_2Cl_2CH_3C_3H_7$, zwischen 240° und 244° siedendes Oel.

Brom-p-Cymol (37), $C_6H_3BrCH_3C_3H_7$, durch Einwirkung von Brom und Jod auf Cymol dargestellt, siedet bei 233—235°. Spec. Gew. 1·296 bei 17·5°.

Dibrom-p-Cymol (38), $C_6H_2Br_2CH_3C_3H_7$, ist eine bei 272° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·596 bei 14°.

Nitro-p-Cymol (39), $C_6H_3NO_2CH_3C_3H_7$, durch Auflösen von Cymol in Salpetersäure dargestellt, ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel. Spec. Gew. 1·0385 bei 18°. Neben dem flüssigen Nitrocymol (40) entsteht ein bei 124·5° schmelzender, ursprünglich ebenfalls für Nitrocymol gehaltener Körper.

Dinitro-p-Cymol, $C_6H_2(NO_2)_2CH_3C_3H_7$. Es ist ein bei 54° schmelzendes (41) und ein flüssiges (39) Dinitrocymol beschrieben, von denen ersteres durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure, letzteres von Salpetersäure auf Cymol entsteht.

Dinitrochlorcymol, $C_6HCl(NO_2)_2CH_3C_3H_7$, existirt in zwei Modificationen, von denen die aus Chlorcymol (40) dargestellte bei 108—109°, die aus Dinitrothymol (42) erhaltene bei 101° schmelzende Krystalle bildet.

Dinitrobromcymol, $C_6HBr(NO_2)_2CH_3C_3H_7$, krystallisirt in monoklinen gelblichweissen, bei 97—98° schmelzenden Prismen.

Trinitro-p-Cymol (39, 43), $C_6H(NO_2)_3CH_3C_3H_7$, durch längeres Behandeln von Cymol mit Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, bei 119° schmelzenden Blättchen.

Amido-p-Cymol, Cymidin (45), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{C_3H_7}$. Dasselbe wird durch successive Behandlung einer alkoholischen Lösung von Nitrocymilenchlorid, $C_6H_3CHCl_2NO_2C_3H_7$ (s. Cuminverbindungen), mit Zink, Salzsäure und Zinkstaub

dargestellt. Es ist ein farbloses Oel, von ekelhaftem, an Thymol erinnerndem Geruche. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}NH_2 \cdot HCl$, scheidet sich zunächst als Oel ab, welches allmählich erstarrt. Das Sulfat, $(C_{10}H_{13}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13}NH_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet schwach gelbe Nadeln. Das Cymidin lässt sich in Thymol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, überführen und enthält daher voraussichtlich Normalpropyl. Durch Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf Nitrocymol (44) (jedenfalls unreines) ist ein Cymidin dargestellt worden, welches in seinen Eigenschaften mit dem obenbeschriebenen im Allgemeinen übereinstimmt.

m-Methylisopropylbenzol, m-Isocymol (46, 52), $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH(CH_3)_2}$. Dasselbe findet sich in den leichter siedenden Theilen der Destillationsprodukte vom Colophonium und ist synthetisch aus Toluol, Isopropyljodid und Aluminiumchlorid dargestellt worden. Stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 174—176° siedet und bei —25° nicht erstarrt. Durch Oxydation wird es in Isophtalsäure umgewandelt. Durch Salpeter- und Schwefelsäure wird ein bei 72—73° schmelzendes Trinitro-m-Isocymol erhalten; durch rauchende Salpetersäure entsteht Nitro-m-Isocymol (51), welches nicht unzersetzt siedet.

m-Isocymidin (51), $C_6H_3CH_3C_3H_7NH_2$, durch Reduction der Nitroverbindung dargestellt, ist ein gelbliches, bei 232—233° siedendes Oel, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Das schwefelsaure Salz, $(C_{10}H_{13}NH_2)_2SO_4H_2$, bildet glänzende Blättchen, das oxalsaure Salz, $C_{10}H_{13}NH_2H_2C_2O_4$, Krystallwarzen.

Acetylisocymidin, $C_{10}H_{13}NHCOCH_3$, bildet bei 118° schmelzende Blättchen, das

Benzoylisocymidin, $C_{10}H_{13}NHCOC_6H_5$, bei 165° schmelzende Krystalle.

Pthalylisocymidin, $C_{10}H_{13}NC_2O_2C_6H_4$, farblose, bei 145° schmelzende Nadeln.

Isocyminylcarbaminsäureäther, $C_{10}H_{13}NHCO_2C_2H_5$, bei 229° schmelzende Nadeln.

Isocyminylharnstoff, $C_{10}H_{13}NHCONH_2$, glänzende, bei 176° schmelzende Nadeln.

p-Methylisopropylbenzol, p-Isocymol, $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{4}{CH(CH_3)_2}$ (47), aus p-Bromcumol (aus Cuminsäure), Jodmethyl und Natrium dargestellt, ist eine bei 171—172° siedende Flüssigkeit, welche bei —20° nicht erstarrt. Spec. Gew. 0·8702 bei 0°.

Butylbenzol, $C_6H_5C_4H_9$, existirt in drei isomeren Modificationen.

1. $C_6H_5CH_2CH_2C_2H_5$, aus Brombenzol und Butylbromid (53) oder aus Benzylbromid (48), $C_6H_5CH_2Br$, und Propylbromid mittelst Natrium dargestellt, ist ein bei 179·5—180·5° siedendes Oel. Spec. Gew. 0·875 bei 0°, 0·864 bei 15°, 0·794 bei 99·3°.

2. $C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$, wird analog dem vorigen aus Isobutylbromid (48), resp. Isopropyljodid (50) gewonnen und entsteht auch aus Benzol, Isobutylalkohol (49) und Chlorzink. Bei 167·5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·89 bei 15°.

3. $C_6H_5CH\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}$, durch Einwirkung von Zinkäthyl (48) auf die ätherische Lösung von α-Bromäthylbenzol, $C_6H_5CHBrCH_3$, dargestellt, ist eine bei 170—172° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·8726 bei 16°.

A. WEDDIGE.

Cystin und Cysteïn.*) Das Cystin (Blasenoxyd, Cysticoxyd) wurde 1810 von WOLLASTON (1) entdeckt; es bildet den Haupt- oder alleinigen Bestandtheil von sehr selten vorkommenden menschlichen Harnsteinen und Harngries (auch von Hunden), findet sich auch zuweilen im Harn gelöst (Cystinurie) und setzt sich dann beim Stehen daraus ab (TOEL) (2). Neuere Fälle von Cystinurie wurden beobachtet von NIEMANN (3), LÖBISCH (4) und EBSTEIN (5); letzterer fand in einem Falle die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge Cystin zu 0·11—0·50 Grm. Von CLOËTTA (6) wurde Cystin in der Rindsniere, von SCHERER (7) in typhöser Leber nachgewiesen. Ueberhaupt scheint das Cystin ein Produkt des normalen Stoffwechsels zu sein, welches aber unter normalen Verhältnissen sofort weiter zerfällt und nur unter pathologischen Bedingungen mit dem Harn ausgeschieden wird, eine Annahme, wofür namentlich auch die Beobachtungen von BAUMANN über die Bildung der Mercaptursäuren im Organismus sprechen.

Zur Darstellung des Cystins benutzt man am besten Cystinsteine oder Cystinharngries; man löst dieselben in Ammoniak, filtrirt und lässt das Filtrat an der Luft verdunsten, wobei das Cystin auskrystallisirt. Es bildet entweder farblose, 6 seitige Täfelchen oder 4 seitige, rhombische, dickere Prismen; in Wasser, Alkohol und verdünnten organischen Säuren (ausser Oxalsäure) ist es unlöslich, löslich dagegen in Ammoniak, fixen Alkalien und starken Mineralsäuren. Ueber die Zusammensetzung des Cystins ist viel gestritten worden; THAULOW (8) stellte für dasselbe die Formel $C_3H_6NSO_2$ auf, welche von GMELIN (1) in $C_3H_7NSO_2$, von DEWAR und GAMGEE (9) in $C_3H_5NSO_2$ umgeändert wurde; neuere Untersuchungen von KÜLZ (10) und BAUMANN (11) haben dagegen die THAULOW'sche Formel bestätigt, welche aber verdoppelt werden muss: $C_6H_{12}N_2S_2O_4$. Das Cystin ist stark linksdrehend; MAUTHNER (12) fand in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = -205·88°$; KÜLZ (10) in ammoniakalischer $[\alpha]_j = -141·62°$ (Mittel). Mit Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Salpeter- und Oxalsäure bildet es krystallinische Salze.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Cystin, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung eines höchst unangenehmen Geruches, wobei auch Blausäure auftritt. Mit alkalischer Bleilösung gekocht liefert es Schwefelblei, mit Salpetersäure gekocht Schwefelsäure. Mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 135° erhitzt wird es theilweise in Cysteïn verwandelt, oberhalb 140° giebt es damit ein farbloses, leicht flüchtiges, nach Mercaptan riechendes Oel, Ammoniak und eine flüchtige, schwefelfreie Säure (BAUMANN); durch Erhitzen mit Wasser allein oder mit Barytwasser wird es ebenfalls zersetzt, doch sind die Produkte noch nicht näher bekannt. Mit Salzsäure und Zinn oder Zink behandelt entwickelt es nur Spuren von Schwefelwasserstoff und wird fast glatt in Cysteïn umgewandelt (BAUMANN). Man erhält das salzsaure Salz dieses Körpers, indem man die durch Schwefelwasserstoff von

*) 1) GMELIN-KRAUT, Handb. d. Chem. 4. Aufl. 5, pag. 133 (Zusammenstellung der älteren Literatur); Suppl. 1, pag. 651. BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem., pag. 465. Neues Handwörterb. d. Chem. 2, pag. 914. 2) TOEL, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 247. 3) A. NIEMANN, Deutsch. Arch. f. klin. Med. 18, pag. 232. 4) W. F. LOEBISCH, Ann. Chem. Pharm. 182, pag. 231. 5) W. EBSTEIN, Deutsch. Arch. f. klin. Med. 23, pag. 138; 30, pag. 594. 6) CLOËTTA, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 289. 7) SCHERER, N. Jahrb. f. Pharm. 7, pag. 306. 8) THAULOW, Ann. Chem. Pharm. 27, pag. 197. 9) DEWAR u. GAMGEE, Journ. of Anat. and Physiol. 5, pag. 142. 10) KÜLZ, Zeitschr. f. Biol. 20, pag. 1. 11) BAUMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 299. 12) MAUTHNER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 225. 13) BAUMANN, Ber. d. deutsch. chem. chem. Ges. 15, pag. 1731; BAUMANN u. PREUSSE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 309. 14) JAFFÉ, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, pag. 1092.

Zinn befreite Lösung zur Krystallisation eindampft; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch Ammoniak wird die freie Base gefällt, welche einen feinkörnigen, krystallinischen, in Wasser, Ammoniak, Essigsäure und Mineralsäuren ziemlich leicht löslichen Niederschlag darstellt. Im feuchten Zustande oxydirt sich dieselbe ziemlich schnell an der Luft zu Cystin, in salzsaurer Lösung nicht; wird letztere mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht eine schön indigoblaue Färbung, welche aber fast augenblicklich unter Ausscheidung von Cystin verschwindet. Die Formel des Cysteïns ist $C_3H_7NSO_2$; es steht zum Cystin in derselben Beziehung, wie ein Disulfid zu dem entsprechenden Mercaptan:

$$2CH_3-C_{SH}^{NH_2}-CO\cdot OH + O = \begin{matrix} CH_3-C_{S}^{NH_2}-CO\cdot OH \\ CH_3-C_{NH_2}^{S}-CO\cdot OH \end{matrix} + H_2O$$

Cysteïn Cystin.

Das Cysteïn ist ebenfalls optisch aktiv, aber viel schwächer als das Cystin.

Werden Hunde oder Kaninchen mit Brom- oder Chlorbenzol gefüttert (kräftige Hunde mit 3—5 Grm. täglich), so enthält der Harn eigenthümliche Derivate des Cystins, die Brom-, bezw. Chlorphenylmercaptursäure (BAUMANN) (13), (JAFFÉ) (14). Um dieselbe daraus abzuscheiden, wird der Harn mit $\frac{1}{20}$ Vol. Bleizuckerlösung gefällt, und das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ Vol. conc. Salzsänre 8—10 Tage lang stehen gelassen; die rohe, auskrystallisirte Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die Bromphenylmercaptursäure, $C_{11}H_{12}BrNSO_3$, krystallisirt in zolllangen, farblosen Nadeln und Spiessen, ist in 70 Thln. kochenden Wassers löslich, in kaltem und in Aether fast gar nicht, ziemlich leicht in Alkohol; in conc. Salzsäure ist sie leichter löslich als in Wasser, ebenso in conc. Schwefelsäure, welche Lösung sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure schön blau färbt, durch Wasser oder Alkohol aber wieder farblos wird. Sie bildet z. Th. gut krystallisirende Salze. Schmelzpunkt 152—153°. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zerfällt sie in Essigsäure und Bromphenylcysteïn: $C_9H_{10}BrNSO_2$, welches in kleinen, glänzenden Nadeln und Blättchen krystallisirt, die in kaltem Wasser, Weingeist oder Aether fast gar nicht, in heissem Wasser sehr schwer, in kochendem 60proc. Weingeist etwas leichter löslich sind. Es verbindet sich mit Basen und Säuren. Mit Kalilauge gekocht spaltet es sich in Parabromphenyimercaptan, Ammoniak und Brenztraubensäure: $C_9H_{10}BrNSO_2 + H_2O = C_6H_4Br\cdot SH + NH_3 + CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot OH$.

Mit Natriumamalgam erwärmt liefert es Phenylmercaptan, Ammoniak, Bromwasserstoff und Gährungsmilchsäure; mit Essigsäureanhydrid erhitzt geht es unter Wasserverlust in Bromphenylcystoïn: C_9H_8BrNSO über, welches in Wasser fast gar nicht lösliche, weisse Nadeln bildet. Schmp. 152—153°.

Bromphenylmercaptursäure wird durch Natriumamalgam in Phenylmercaptursäure: $C_{11}H_{13}NSO_3$ übergeführt, welche in kaltem Wasser schwer lösliche, glänzende Tetraëder und Oktaëder bildet; Schmp. 142—143°. Die alkoholische Lösung derselben ist schwach linksdrehend, die alkalische schwach rechtsdrehend. Mit Säuren gekocht spaltet sie sich in Essigsäure und Phenylcysteïn, $C_9H_{11}NSO_2$, welches ganz wie Cystin in regelmässigen, 6seitigen Blättchen krystallisirt, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind. Mit Alkalien gekocht zerfällt es in Phenylmercaptan, Ammoniak und Brenztraubensäure.

Die Chlorphenylmercaptursäure: $C_{11}H_{12}ClNSO_3$, welche im Harn mit Chlorbenzol gefütterter Hunde auftritt (JAFFÉ), ist der gebromten Säure ganz

ähnlich; Schmp. 153—154°. Das Chlorphenylcysteïn: $C_9H_{10}ClNSO_2$ krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 182—184°.

Die Beziehungen dieser Körper unter einander und zum Cysteïn lassen sich nach BAUMANN durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SH}-CO\cdot OH \qquad CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{S\cdot C_6H_5}-CO\cdot OH \qquad CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{S\cdot C_6H_4Br}-CO\cdot OH$$

Cysteïn — Phenylcysteïn — Bromphenylcysteïn.

$$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\text{———}|}{S\cdot C_6H_4Br}-CO \qquad CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{S\cdot C_6H_4Br}-CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$$

Bromphenylcystoïn — Bromphenylmercaptursäure (?)

E. DRECHSEL.

D

Desinfection.*) »Unter Desinfection versteht man ein nach bestimmten Regeln unternommenes Vorgehen gegen Ansteckungsstoffe, welche in bestimmten Krankheiten vom Körper des Kranken ausgehen oder sich an gewissen Orten entwickeln und anhäufen« (1).

---

*) Literatur: Handbücher, Monographien etc.: A. Wernich, Grundriss der Desinfectionslehre, Urban u. Schwarzenberg, Wien u. Leipzig 1880. E. Reichardt, Desinfection und desinficirende Mittel, Enke, Stuttgart 1881. H. Steinmeyer, Ueber Desinfectionslehre und ihre Anwendung auf die Praxis (Vortrag), J. H. Metzger, Braunschweig 1884. Liebermann, Die chem. Praxis auf dem Gebiet der Gesundheitspflege etc., Enke, Stuttgart 1884. Vallin, Traité des Desinfectans etc., Paris 1883. Hugo Plaut, Desinfection der Viehställe, H. Voigt, Leipzig 1884. G. Marpmann, Grundzüge der Spaltpilz- und Bacterienkunde. Schröter, Beiträge zur Biologie der Pflanzen. I. Bd.: Prüfung einiger Desinfectionsmittel durch Beobachtung ihrer Einwirkung auf niedere Organismen. W. Heckenast, Desinfectionsmittel, Hartleben's Bibl. 1878. Berichte der Choleracommission des deutschen Reiches 1879. v. Hiller, Lehre von der Fäulniss, Berlin 1879. F. Fischer, Verwerthung der Abfallstoffe mit besonderer Rücksicht auf Desinfection, Leichenverbrennung und Friedhöfe, Leipzig 1875. Jul. Wilbrand, Die Desinfection im Grossen bei Cholera-Epidemien, Gerstenberg'sche Buchhandlung, Hildesheim 1873. Smith, Desinfectans and Desinfection, Edinburg 1869. Will. Rudd, Cholera und Desinfection, Bristol 1871. Siehe auch: C. v. Nägeli, Die niederen Pilze in ihren Beziehungen zu den Infectionskrankheiten und die Gesundheitslehre, 1877. Wernich, Entwicklung der organischen Krankheitsgifte, Berlin 1880. Virchow, Gesammelte Abhandlungen aus dem Gebiete der öff. Med. u. Seuchenlehre. F. Cohn, Ueber Bacterien, Berlin 1872. Fr. Steudener, Pflanzliche Organismen als Krankheitserreger, Leipzig 1872. Roth und Lex, Handb. der Militairgesundheitspflege, Berlin 1872. Küchenmeister, Handb. der Cholera, Erlangen 1872. Zürn, Die pflanzlichen Parasiten, Weimar 1874. Hoppe-Seyler, Medicin.-chem. Untersuchungen. Verhandlungen der Cholera-Conferenz in Weimar 1867.

Einzelne Abhandlungen: 1) Siehe bei Steinmeyer, Ueber Desinfectionslehre, pag. 20. 2) Koch, Mittheilungen d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. I, pag. 1 u. 234. 3) A. W. Hofmann, Rep. b. the Juries, London 1863, pag. 104; Wagn. Jahresber. 1863, pag. 676. 4) Küchenmeister, Handb. d. Cholera, pag. 162. 5) Crace-Calvert, Dingl. Journ. Bd. 199, pag. 68. 6) Lex u. Roth, Handbuch. Bd. I, pag. 508. 7) Kletzinsky, Wien. med. Wochenschr. 1866, pag. 759. 8) Barker, Brit. medic. Journ. 1866, pag. 2. 9) Mittheilungen d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. I u. II.

Da man im Allgemeinen die Erfahrung machte, dass Fäulniss und viele Krankheitsvorgänge mit Entwicklung übler Gerüche verbunden sind, glaubte man durch Beseitigung dieser letzteren, sogen. Desodorisation, ja selbst durch blosse Verdeckung derselben auch die eigentlichen Krankheitserreger zu vernichten oder doch unschädlich zu machen. Demgemäss bemühte man sich in früherer Zeit hauptsächlich übelriechende Gase zu binden und begnügte sich, irgend eine Erklärung in dem dabei zufällig stattfindenden chemischen Processe, sei es Zerstörung der betreffenden organischen Substanz, sei es blosse Ausscheidung derselben aus der Lösung und Fällung etc., gefunden zu haben. In diesem Sinne wurde beispielsweise der Eisenvitriol in früherer Zeit als Desinfectionsmittel verwendet. Die Schwefelsäure dieses Salzes bindet das Ammoniak, das freiwerdende Eisenoxydul zersetzt Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu

10) Wernich, Grundz. d. Desinfectionslehre, 1880. 11) Koch, Mitthlgn. d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. I, pag. 263. 12) Wolffhügel u. Knorre, ibid. Bd. I, pag. 352. 13) Koch, ibid. Bd. I, pag. 276. 14) Renault, siehe bei Bouley u. Reinal, Nouv. dict. pract. d. Med., Paris 1856. Bd. 4, pag. 695. 15) Dougal, Glasgow medic. Journ. 1872, Februar. 16) Mecklemburg, siehe bei Vallin, Traité des Desinfectans etc., Paris 1883, pag. 293. 17) Baxter, s. bei Lissauer, V. J. Schr. f. öffentl. Ges.-Pflege. Bd. 9, Heft 4. 18) Peuch, Lyon medical, 1879, pag. 154. 19) Mehlhausen, Ber. d. Cholera-Commiss. f. d. deutsche Reich, 1879, pag. 383. 20) Schröter, siehe bei Cohn, Beiträge zur Biol. d. Pflanzen. Bd. I, pag. 30. 21) Koch, Mittheilgn. d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. I, pag. 273. 22) Fischer u. Proskauer, ibid. Bd. 2, pag. 228. 23) Doleschall u. Frank, Deutsch. med. Wochenschr. 1882. No. 43. 24) D. V. Schr. f. öffentl. Ges.-Pflege. Bd. 12, pag. 324. 25) Fischer u. Proskauer a. a. O., pag. 280. 26) Steinmeyer, Ueber Desinfectionslehre, pag. 14. 27) Wolffhügel, Mittheilgn. d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. I, pag. 188. 28) Koch, ibid. Bd. I, pag. 252. 29) Hamlet, Chem. News. Bd. 43, pag. 175. 30) Fitzgerald, Deutsche Ind.-Ztg. 1866, pag. 348. 31) Vogel, Bayr. Ind.- u. Gew.-Blatt, 1875, pag. 22. 32) Zürn, Parasitenkunde, pag. 270. 33) Thénard, Dingl. Journ. Bd. 220, pag. 286. 34) Siehe bei Engler, Histor. krit. Studien über d. Ozon, pag. 57. 35) Fox, Ozone and Antozone, pag. 151 u. 163. 36) Mangon, Dingl. Journ. Bd. 141, pag. 456. 37) Richardson, V. J. Schr. f. öff. Ges.-Pflege 1870, pag. 149. 38) Carvalho, Compt. rend. Bd. 82, pag. 157. 39) Wolffhügel, Zeitschr. f. Biol. Bd. 11, pag. 447. 40) Siehe bei Engler, a. a. O., pag. 61. 41) Boillot, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, pag. 190. 42) Wernich, a. a. O., pag. 177. 43) Koch, Mittheilgn. d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. 2, pag. 1. 44) Schill u. Fischer, ibid. Bd. 2, pag. 131. 45) Koch, siehe im Centr.-Bl. f. allgem. Ges.-Pflege, 1884, pag. 308, nach d. Berl. klinisch. Wochenschr. 46) Pictet u. Jung, Compt. rend. Bd. 98, pag. 747; Chem. Zeitg. 1884, pag. 526. 47) Koch, Mittheilgn. d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. I, pag. 267. 48) Koch, ibid. Bd. I, pag. 248. 49) Miquel, Centralbl. für allgem. Ges.-Pflege. Bd. II, pag. 403; Chem. Zeitg. 1884, pag. 93. 50) Ckiandi Bey, Compt. rend. Bd. 99, pag. 509; Chem. Zeitg. 1884, pag. 1807. 51) Fischer u. Proskauer, ibid. Bd. 2, pag. 228. 52) Frank, Deutsch. R.-P. 25710. 53) Wolffhügel, ibid. Bd. I, pag. 188. 54) Koch, ibid. Bd. I, pag. 252. 55) Koch u. Wolffhügel, ibid. Bd. I, pag. 321. 56) Koch, Gaffky u. Löffler, ibid. Bd. I, pag. 322. 57) Schill u. Fischer, ibid. Bd. 2, pag. 131. 58) Thorr, Polyt. Centr.-Bl. 1855, pag. 885. 59) Fraser, Med. Times 1870, März. 60) Oppert, V. J. Schr. f. öffentl. Ges.-Pflege. Bd. 5. 61) Esse, ibid. 3, pag. 534. 62) Merke, Virch. Arch. Bd. 77, pag. 498. 63) Petruschky, siehe bei Wernich, a. a. O., pag. 210. 64) Steinmeyer, a. a. O., pag. 16. 65) Wernich, a. a. O., pag. 205. 66) Siehe bei Hüppe, Mittheilgn. d. Kais. Ges.-Amtes. Bd. I, pag. 341. 67) Hüfner, Journ. f. pract. Chem. N. F. Bd. 5, pag. 383. 68) Schmidt u. Salkowski. Centr.-Bl. f. med. Wissensch. 1876, pag. 511 u. Virch. Arch. Bd. 81, pag. 552. 69) Hüppe, Mitthlgn. d Kais. Ges.-Amtes. Bd. I, pag. 341. 70) Wernich, a. a. O., pag. 225. 71) Plaut, Desinfection der Viehställe, Voigt in Leipzig, pag. 9. 72) Siehe bei Finkelnburg im Centr.-Bl. f. allg. Ges.-Pflege, 1884, pag. 297. 73) Siehe bei Engler, Verwerthung d. menschl. Abfallstoffe etc., Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. Bd. 27, pag. 205. 74) Siehe bei Steinmeyer, a. a. O., pag. 20.

unlöslichem und geruchlosem Schwefeleisen, und der Geruch jener übelriechenden Produkte faulender, stickstoffhaltiger organischer Substanz kommt so lange nicht zur Wahrnehmung als eine genügende Menge des Eisensalzes vorhanden ist. Zu gleichem Zwecke, d. h. zur Desodorisation, die man fälschlich für eine wirkliche Desinfection hielt, wurden bis vor nicht langer Zeit auch Eisenchlorid, Chlorzink, Zinkvitriol, Bleisalze, Kupfervitriol, schwefligsaure Salze, Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, ferner übermangansaures Kali etc. zur Anwendung gebracht.

Erst verhältnissmässig spät ging man auf Grund der Untersuchungen Schwann's, Cagniard de Latour's, Pasteur's, Nägeli's, de Bary's, Cohn's u. A. über die Gährungs- und Fäulnissprocesse bedingenden Mikroorganismen näher auf die Wirkungsweise der desinficirenden Mittel gegenüber den stofflichen Krankheitserregern ein und kam zu unserer jetzigen Auffassung über die Desinfection, welche wir insbesondere den klassischen Untersuchungen Pettenkofer's und seiner Schüler, vor Allem aber auch Koch's, sowie den an diesen sich anschliessenden Arbeiten von Wolffhügel, Wernich, Fischer und Proskauer a. A. m. verdanken.

Wir wissen jetzt, dass bei gewissen Krankheiten ganz bestimmte Ansteckungsstoffe von dem Körper des Erkrankten ausgehen, und dass diese Krankheitserreger aus mikroorganisirten, pilzartigen Gebilden bestehen, sogen. pathogenen Mikroorganismen. Zweck der Desinfection ist es, diese Mikroorganismen entweder gänzlich zu zerstören oder ihre inficirende Wirkung ganz oder für einige Zeit zu hindern, oder endlich prädisponirende Schädlichkeitsursachen an einem Ort oder Gegenstande zu beseitigen.

In manchen Fällen genügt es nicht die Krankheitserreger selbst zu vernichten, sondern es müssen auch noch ihre Dauerformen, die sogen. Sporen, unschädlich gemacht werden, wie in neuerer Zeit namentlich Koch (2) nachgewiesen hat.

Man erreicht diesen Zweck durch Anwendung von Desinfectionsmitteln, welche je nach Art der zu behandelnden Ansteckungsstoffe sehr verschieden sind, und bezüglich deren Wahl in jedem speciellen Falle sich Fingerzeige nur durch Erforschung der Lebensbedingungen jener pathogenen Organismen, sowie der Entwicklungsfähigkeit der entsprechenden Sporen ergeben.

Nur in Ueberschreitung gewisser Temperaturgrade hat sich bis jetzt ein allgemein wirksames Desinfectionsmittel für die gesammten Ansteckungsstoffe gefunden, aber auch hierbei sind die Temperaturen, welche zur Abtödtung der verschiedenen Bacillen und ihrer Sporen nothwendig sind, sehr verschieden. In praxi bedient man sich entweder der trocknen Hitze oder des Wasserdampfes, wobei die zu desinficirenden Gegenstände in besonderen Kammern auf direktem Feuer oder mittelst Luftheizung erhitzt oder aber den womöglich überhitzten Wasserdämpfen einige Zeit ausgesetzt werden (s. das Nähere pag. 180).

Die frühere Annahme, dass auch durch starke Abkühlung sämmtliche Mikroben vernichtet werden könnten, hat sich nicht bestätigt, da Koch nachgewiesen hat, dass z. B. der in Eis auf —10° abgekühlte Cholera-Bacillus bei entsprechender Wiedersteigerung der Temperatur auch wieder entwicklungsfähig ist.

Die Eintheilung der Desinfectionsmittel war bisher vielfach eine sehr willkürliche und in Rücksicht auf den Mangel einer genügend begründeten wissenschaftlichen Beobachtungsweise über die Wirkungsweise jener Mittel eine oft

wenig zutreffende und exacte. Doch lag die Ursache dieses Mangels vielmehr in dem bis dahin sehr vernachlässigten Studium der Desinfectionslehre als in der Auffassung der betreffenden Autoren. A. W. Hofmann (3) unterschied z. B. die Desinfectionsmittel in a) fixirende, das sind solche, die sich mit den flüchtigen Fäulnissprodukten verbinden, wie Chlorzink, Eisenchlorid, Kupfervitriol etc.; b) antiseptische, durch welche die Fäulniss aufgehalten wird, wie z. B. durch Kreosot, Carbolsäure und andere Produkte der trocknen Destillation, und endlich c) oxydirende, welche einen intermediären Charakter besitzen, indem sie nicht wie die antiseptischen Desinfectionsmittel die Fäulniss aufhalten, aber auch nicht die gasförmigen Produkte wie die fixirenden beseitigen; sie machen dieselben nur unschädlich. Er zählt hierzu Platinschwamm, Kohle, schweflige Säure, Chlor, übermangansaures Kali etc. Küchenmeister (4) theilt in chemisch-wirkende und mechanisch-wirkende, Crace-Calvert (5) in a) desodorisirende Mittel, welche lediglich, wie Manganchlorür, Eisenvitriol, Zinkvitriol etc. unangenehme Gerüche beseitigen, b) desinficirende, welche durch Oxydation, z. B. mittelst übermangansauren Kalis, Chlor, Salpetersäure etc., oder durch Vergiftung der Keime mittelst Carbolsäure, schwefliger Säure etc. wirksam sind, c) antiseptische, durch welche die damit in Berührung gebrachten Substanzen vor Gährung und Fäulniss geschützt werden, wie z. B. durch Quecksilberchlorid, Chlorzink u. a. Lex (6) unterscheidet in a) Luftreinigungsmittel, welche fest sind, wie Kohle und Kalk, oder flüssig, wie Lösungen von übermangansaurem Kali, Chlorzink etc., oder endlich gasförmig, wie Ozon, Chlor, Jod-Dämpfe, Carbolsäure-Dämpfe etc. b) Desodorisationsmittel für Auswurfstoffe, wie z. B. die Kohle, der Kalk, Erde etc. c) Desinfectionsmittel, welche den Zweck haben, gegen ansteckende Krankheiten zu schützen, darunter Phenol, Jod, Hitze etc. Auch Kletzinsky (7), Barker (8) u. A. haben besondere Eintheilungen gegeben.

Was die Zahl der in Vorschlag gekommenen Desinfectionsmittel anlangt, so ist dieselbe so gross, dass von einer auch nur annähernd vollständigen Aufzählung derselben hier nicht die Rede sein kann. Es sind vor Allem eine grosse Reihe von Metallsalzen, vornehmlich Eisen-, Zink-, Kupfersalze, ferner Chlor-, Brom- und Jod-Alkalimetalle, die freien Alkalien und alkalischen Erden, chlorsaures Kali, Chlorkalk, Chromsäure, übermangansaures Kali und Gemische aus diesen in fester und gelöster Form empfohlen, ferner die Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure, schweflige Säure, unterschweflige Säure in ihren Salzen, weiter Chlor, Brom, Jod, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd etc. verwendet, und endlich hat die organische Chemie eine namhafte Zahl von antiseptisch und desinficirend wirken sollenden Stoffen liefern müssen, wie Alkohol, Aldehyd, Essigsäure, Salpeter-Aether, Jodoform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Cymol, Carbolsäure und carbolsaure Salze, Chininsalze, Chloralhydrat, Kresylsäure, Naphtalin, Chinolin, Benzoesäure, Salicylsäure, Salicyl-Aldehyd, Terpentinöl, Theeröl, Thymol, Petroleum etc.

Neben diesen chemischen Desinfectionsmitteln kommen zur Anwendung mechanisch-physikalisch wirkende, poröse Stoffe, wie Holzkohle, Torfkohle, Coaks etc., sowie ferner Wasserdampf, heisse Luft u. dergl. m. Weiter werden gebraucht Räucherungen mit ätherischen Oelen, aromatischen Substanzen oder Wachholder, Pech, Kienholz etc. Der zahlreichen Desinfections-Pulver, -Pasten, -Flüssigkeiten, -Kerzen etc. kann nur Erwähnung geschehen, und es versteht sich von selbst, dass der Geheimmittelschwindel auf dem fruchtbaren Boden der Desinfectionsgemische kräftig Wurzel geschlagen hat. Eine grosse Anzahl der

erwähnten Stoffe verdankt ihre Anwendung als Desinfectionsmittel der vorgefassten Meinung, es müsse ein Körper, welcher für Menschen, Thiere oder grössere Pflanzen ein Gift sei, nothwendig auch jene Mikroorganismen zerstören.

Diese Unzahl von Desinfectionsmitteln hat in neuester Zeit eine gründlich kritische Sichtung erfahren durch Arbeiten, welche von KOCH, WOLFFHÜGEL, FISCHER und PROSKAUER, SCHILL und FISCHER im kaiserlichen Gesundheitsamt (9) in Berlin, sowie auch von WERNICH (10) u. A. ausgeführt wurden, und denen die Idee zu Grunde liegt, dass als wahre Desinfectionsmittel nur solche Körper aufzufassen sind, welche in nicht zu langer Zeit (24 Stunden etwa) die pathogenen Mikroorganismen, sowohl in ihrer Form als Bacillen etc., als auch in ihrer Dauerform, den Sporen, vollständig zerstören oder doch wirkungslos machen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche KOCH (11) bei Untersuchung der desinficirenden Wirkung einer ganzen Reihe von Stoffen gegenüber Milzbrand-Bacillen und namentlich -Sporen erhalten hat. »Ein Mittel«, bemerkt KOCH, »welches die Entwicklungsfähigkeit dieser Sporen in kurzer Zeit vernichtet, besitzt nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen auch die Fähigkeit, in annähernd derselben Zeit und Concentration alle übrigen Keime und Mikroorganismen zu tödten. Andererseits verdient ein Mittel, welches so exquisite Infectionskeime, wie die Milzbrandsporen sind, nicht zu bewältigen vermag, auch nicht als zuverlässiges Desinfectionsmittel angesehen zu werden.« In Bezug auf die untenstehende Tabelle bemerkt KOCH ferner: »Ehe ich die Ergebnisse der Untersuchungen in tabellarischer Zusammenstellung gebe, muss ich nochmals hervorheben, dass es vorläufig nur auf eine allgemeine Orientirung ankam. Man wird deswegen manche Lücke in der Reihe der zur Untersuchung gekommenen Mittel finden. Einzelne Zahlen, z. B. diejenigen der Salicylsäure, des Thymol u. A. müssen noch anderweitig durch Prüfung mit wässrigen Lösungen ergänzt werden; denn die Versuche mit diesen Mitteln wurden, um nicht zu geringe Concentrationen zu haben, mit alkoholischen Lösungen angestellt, und erst im weitern Laufe der Untersuchung stellte sich mit aller Evidenz die merkwürdige Thatsache heraus, dass die alkoholischen, ebenso wie die öligen Lösungen von Mitteln, welche in wässriger Lösung mehr oder weniger wirksam sind, einen bedeutend geringeren (Jod) oder meistens gar keinen Effekt (Salicylsäure u. s. w.) besitzen. Ich glaubte trotzdem diese in alkoholischer Lösung benutzten Mittel mit aufführen zu sollen, um weitere Beläge für diese unerwartete und doch ganz gesetzmässig sich wiederholende Erscheinung zu geben.

Die reinen flüssigen Mittel sind in der ersten Gruppe zusammengestellt, wobei dem Alkohol die Mischungen desselben mit Wasser angereiht sind.

In der zweiten Gruppe finden sich alle in Wasser gelösten Mittel.

In der dritten die in Alkohol oder Aether gelösten.

Die Zahlen geben diejenigen Tage an, an welchen eine Probe der Milzbrandsporen aus der Flüssigkeit genommen und auf ihre Entwicklungsfähigkeit geprüft wurde. Wenn keine Entwicklung mehr eintrat, also die Desinfection gelungen war, so ist das durch Unterstreichen der Zahl angedeutet. Es lässt sich also beim Durchsehen der Tabelle sofort erkennen, ob und welche Einwirkung von einem Mittel zu erwarten ist.«

Flüssigkeit.	Zeit des Aufenthaltes der Milzbrandsporen in den Flussigkeiten (nach Tagen).											Bemerkungen.
Destillirtes Wasser	7	15	20	35	90							
Alkohol (absol.)	1	3	5	10	12	20	30	40	50	65	110	
Alkohol (1 Thl. m. 1 Thl. Wasser)	1	3	20	30	40	50	65	110				
Alkohol (1 Thl. m. 2 Thln. Wasser)	1	3	20	30	40	50	65	110				
Aether	1	5	8*	30								* Lückenhafte Vegetation.
Aceton	2	5*										* Schwache Entwicklung, grosse Lücken.
Glycerin	1	3	10	20	30	40	50	65	110			
Buttersäure	1	5										
Oel (Provencer-Oel)	5	30	90									
Schwefelkohlenstoff	1	5	10	20								
Chloroform	1	3	10	20	100							
Benzol	1	5	10	20								
Petroleum-Aether	1	5										
Terpentin-Oel	1*	5	10									* Vereinzelte, aber kräftige Entwicklung.

Flussigkeiten.	Zeit des Aufenthaltes der Milzbrandsporen in den Flussigkeiten (nach Tagen).					Bemerkungen.
Chlorwasser (frisch bereitet)	1	5				
Brom (2 % in Wasser)	1	5				
Jodwasser	1					
Salzsäure (2 % in Wasser)	1	5	10			
Ammoniak	1	5	10			
Chlorammonium (5 % in Wasser)	1	5	10	25		
Kochsalzlösung (concentrirt)	1	5	10	20	40	
Chlorcalciumlösung (concentrirt)	1	5	20	40		
Chlorbarium (5 % in Wasser)	5	10	45	100		
Eisenchlorid (5 % in Wasser)	2*	6				* Verspätet, aber kräftig entwickelt.
Bromkalium (5 % in Wasser)	5	10	25			
Jodkalium (5 % in Wasser)	5	10	25	80		
Sublimat (1 % in Wasser)	1	2				
Arsenik (1 % in Wasser)	1	6	10			
Kalkwasser	5	10	15*	20*		* Lückenhaft und verspätet gewachsen.
Chlorkalk (5 % in Wasser)	1*	2**	5			* Wachsthum etw. verzögert, aber kräftig. ** Lückenhafte Entwicklung.
Schwefelsäure (1 % in Wasser)	1	3	10*	20*		* Vereinzelte Fäden gewachsen.
Zinkvitriol (5 % in Wasser)	1	5*	10*			* Wachsthum lückenhaft u. wenig kräftig.
Kupfervitriol (5 % in Wasser)	1	5*	10*			* Wachsthum lückenhaft u. wenig kräftig.
Schwefels. Eisenoxydul (5 % in Wasser)	2	6				
Schwefelsaure Thonerde (5 % in Wasser)	1	5	12			
Alaun (4 % in Wasser)	1	5	12			
Chromsaures Kali (5 % in Wasser)	1	2				
Doppeltchroms. Kali (5 % in Wasser)	1	2				
Chromalaun (5 % in Wasser)	1	2				
Chromsäure (1 % in Wasser)	1	2				
Uebermangansaures Kali (5 % in Wasser)	1					
Uebermangansaures Kali (1 % in Wasser)	1	2				
Chlorsaures Kali (5 % in Wasser)	2	6				
Osmiumsäure (1 % in Wasser)	1					
Borsäure (5 % in Wasser nicht vollständig gelost)	1	2	6*	10*		* Etwas verspätetes Wachsthum, Fäden gekräuselt.

Flüssigkeiten.	Zeit des Aufenthaltes der Milzbrandsporen in den Flüssigkeiten (nach Tagen).					Bemerkungen.
Borax (5% in Wasser)	5	10	15			
Schwefelwasserstoffwasser	1	5*				* Wachsthum lückenhaft und sehr wenig kräftig.
Schwefelammonium	1	2	5			
Senföl mit Wasser	1	5	10*			* Schwaches Wachsthum.
Ameisensäure (spec. Gew. 1·120) . .	1	2	4	10		
Essigsäure (5% in Wasser)	1	5				
Essigsaures Kali (concentrirte Lösung)	1	5	10			
Essigsaures Blei (5% in Wasser) . .	1	5	12			
Kaliseife (2% in Wasser)	1	5	12			
Milchsäure (5% in Wasser)	1	2	5			
Tannin (5% in Wasser	1	5	10			
Trimethylamin (5% in Wasser) . . .	1	5	12			
Chlorpikrin (5% in Wasser) . . .	1	2	6	12		
Benzoesäure (conc. Lösung in Wasser)	1	5	10	45	70	
Benzoesaures Natron (5% in Wasser)	1	2	5	10		
Zimmtsäure(2%, i.Wasser60, Alkohol40)	1	3	5	10		
Indol (im Ueberschuss in Wasser) .	1	5	10	25	80	
Skatol (im Ueberschuss in Wasser) .	1	5	10	25	80	
Leucin (½% in Wasser)	1	5	10			
Chinin (2%, in Wasser 40, Alkohol 60)	1*	5*				* Verspätetes geringes Wachsthum.
Chinin (1% in Wasser und Salzsäure)	1	5	10			
Jod (1% in Alkohol)	1*	2*				* Lückenhaft gewachsen.
Valeriansäure (5% in Aether) . . .	1	5				
Palmitinsäure (5% in Aether) . . .	1	5				
Stearinsäure (5% in Aether) . . .	1	5				
Oleïnsäure (5% in Aether)	1	5				
Xylol (5% in Alkohol)	1	5	30	50	90	
Thymol (5% in Alkohol)	1	6	10	15		
Salicylsäure (5% in Alkohol) . . .	1	6	10	15		
Salicylsäure (2% in Oel)	5	10	20	80		
Oleum animale (5% in Alkohol) . .	1	5	12			
Oleum menth. piperit. (5% in Alkohol)	1	5	12			

Die Versuche Koch's über die desinficirende Wirkung des **Chlorzinks** führten zu dem Resultat, dass eine 5proc. Chlorzinklösung Milzbrandsporen, welche einen Monat lang in derselben gelegen hatten, in ihrer Entwicklungsfähigkeit nicht gehemmt haben.

Besonders eingehende Untersuchungen sind von Koch über die desinficirende Wirkung der **Carbolsäure** gegenüber Milzbrandsporen und Bacillen angestellt worden, und zwar wurden dabei sowohl wässrige Lösungen mit verschiedenem Procentgehalt, als auch Lösungen in Oel, sowie carbolsaure Salze zur Anwendung gebracht. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

I. Wässrige Carbolsäure.

Concentration	Anzahl der Tage	
Carbolsäure, 2%	1·3·5*	* Entwicklung etwas verzögert und weniger stark als im Controlversuch.
Carbolsäure, 5%	1·3.	

II. Wässrige Carbolsäure.

Concentration	Anzahl der Tage	
Carbolsäure, 1%	1·2·3·4·5·7·15	
Carbolsäure, 2%	1·2·3*·4*·5*·7*	* 3 u. 4 verspätet, aber kräftig, 5 u. 7 verspätet und weniger kräftig entwickelt.
Carbolsäure, 3%	1·2*·3*·4*·5*·7	* 2 verzögert, aber kräftig, 3 verzögert und lückenhaft, 4 u. 5 nur vereinzelte Fäden.
Carbolsäure, 4%	1*·2*·3·4	* 1 etwas verzögert, 2 vereinzelte, aber kräftige Fäden.
Carbolsäure, 5%	1*·2·3·4	* 1 an einer Stelle ein kleines Knäuel von Fäden.

III. Carbolsäure-Salze und -Gemische.

Concentration	Anzahl der Tage	
Natriumphenol, 5% in Wasser	1*·2*·5*·10*	* Nur vereinzelte Fäden zur Entwicklung gekommen.
Natr. sulfocarbol., 5% in Wasser	1·2·5·10	
Zinc. sulfocarbol., 5% in Wasser	1*·2*·5·10	* 1 gekräuselte Fäden, 2 verspätete Entwicklung.
Roher Holzgeist, unverdünnt	1·2·5*·20	* 5 etw. verspätetes Wachsthum.
Roher Holzessig, unverdünnt	1·2	
Holztheer, unverdünnt	1·2·5·10·20	
Steinkohlentheer, unverdünnt	1·2·5·10·20	

IV. Carbolsäure in Oel (Carbolöl) und in Alkohol.

Concentration	Anzahl der Tage	
Carbolsäure in Oel, 5%	2·6·16·30·40·45·110	Sporen: sämmtliche Proben auf Nährgelatine ungehind. Entwickl.
Carbolsäure in Alkohol, 5%	2·6·16·30·70	
Carbolsäure in Oel, 5%	1·2·3*·4*·6	Bacillen: * 3 u. 4 lückenhafte Entwickl. a. Nährgelat. 6 nicht gewachsen.
Carbolsäure in Alkohol, 5%	1·2·3*·4*·6	

Uebereinstimmend mit diesen Resultaten haben WOLFFHÜGEL u. KNORRE (12) auf Grund physikalisch-chemischer Gesichtspunkte die Wirkungslosigkeit des Carbolöles dargethan.

Die Sublimatlösung spielt in der neuesten Desinfectionslehre eine wichtige Rolle insofern, als sie sich in fast allen Fällen als ein sehr wirksames Mittel gegen die Krankheitserreger erwiesen hat. Auch schwefelsaures und salpetersaures Quecksilber besitzen nach KOCH's (13) Untersuchungen stark desinficirende Wirkung gegenüber Milzbrandsporen, werden aber von der Sublimatlösung doch noch übertroffen.

Eine sichere Wirkung gegenüber Milzbrandsporen erzielte KOCH noch durch eine nur wenige Minuten dauernde Wirkung des Sublimats, also bei einer beispielsweise nur ein- oder zweimal wiederholten Befeuchtung des Objektes mit Lösungen mit nur 1:5000, während bei längerer Dauer der Einwirkung die Desinfection erst bei einer Verdünnung von 1:20000 anfängt unsicher zu werden. Bei Versuchen mit Erde, die verschiedenartige Sporen etc. enthielt, zeigte sich bei den Proben, die mit Sublimatlösungen von 1:1000, 1:2000, 1:5000 befeuchtet waren, nicht die geringste Entwicklungsfähigkeit mehr, in der mit 1:10000 wuchsen einige Pilzmycelien, in der mit 1:20000 zeigten sich ganz vereinzelte Bacillencolonien und erst bei den mit 1:50000 kamen zahlreiche Bacillencolonien zum Vorschein. Also auch andere als Milzbrandsporen werden durch einmaliges Befeuchten mit Sublimatlösung von 1:5000 sicher getödtet. Hemmung des Wachsthums der Milzbrandbacillen tritt noch in einer Verdünnung von 1:600000,

Aufhebung des Wachsthums bei 1:330000 ein, eine Wirkung, die von keinem andern Desinfectionsmittel, bezw. Antisepticum erreicht wird.

Als sehr wirksames Mittel ist von KOCH auch die Kaliseife erkannt worden, die schon in einer Verdünnung von 1:5000 eine Behinderung, bei 1:1000 vollständige Aufhebung der Entwicklung von Milzbrandbacillen bewirkt. Tödtung bezw. Zerstörung der Sporen erfolgt jedoch dadurch nicht.

Von den gasförmigen Desinfectionsmitteln kommen insbesondere in Betracht Chlor, Brom, schweflige Säure, salpetrige Säure, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd.

Ueber die Wirkungsweise des Chlors sind von RENAULT (14), DOUGALL (15), MECKLEMBURG (16), BAXTER (17), PEUCH (18), MEHLHAUSEN (19), SCHRÖTER (20), KOCH (21), insbesondere aber von FISCHER und PROSKAUER (22) eingehende Untersuchungen ausgeführt worden. KOCH stellte vergleichende Versuche über den Grad der Wirksamkeit von Chlor, Brom und Jod gegenüber Milzbrandsporen an, wobei die letzteren in Reagensgläsern den Dämpfen der Lösungen von Brom und Chlor in Wasser, von Jod in Alkohol ausgesetzt waren (die unterstrichenen Zahlen bedeuten die Zeit der vollständigen Abtödtung der Sporen, M.-B. = Milzbrandsporen, E. = Bacillensporen in der Erde):

Dämpfe von		Dauer der Einwirkung der Dämpfe in Tagen
Brom, 2% in Wasser	M.-B.	$\underline{1}\cdot\underline{2}$
	E.	$\underline{1}\cdot\underline{2}$
Chlor in Wasser, frisch bereitet	M.-B.	$1\cdot\underline{2}\cdot\underline{5}\cdot\underline{10}\cdot\underline{12}$
	E.	$1\cdot 2\cdot\underline{5}\cdot\underline{10}\cdot\underline{12}$
Jod, 2% in Alkohol	M.-B.	$1\cdot 2\cdot\underline{5}\cdot\underline{10}\cdot\underline{12}$
	E.	$1\cdot 2\cdot 5\cdot\underline{10}\cdot\underline{12}$

Hiernach kommt dem Chlor eine geringere Wirkung als dem Brom, eine stärkere jedoch als dem Jod zu.

Des Weiteren haben FISCHER u. PROSKAUER (22) im Kaiserl. Gesundheitsamt die eingehendsten Versuche über die Wirkungsweise des gasförmigen Chlors als Desinfectionsmittel ausgeführt. Es ergab sich dabei, dass die verschiedenartigsten Mikroorganismen, welche als Versuchsobjecte benutzt wurden, wie Hefepilze, Schimmelpilze, Sarcinen, Bacterien in ihrer Form als Bacillen, sowie in ihren Sporen durch geeignete Behandlung mit Chlorgas relativ leicht getödtet werden können. Dabei ist jedoch die Anwesenheit eines gewissen Feuchtigkeitsgehalts der Luft von grösserer Wichtigkeit. Trockne Luft kann mehrere Volumprocente Chlor enthalten, ohne dass Bacterien etc., die selbst an der Oberfläche der zu desinficirenden Gegenstände sich befinden, vernichtet würden. Bei mittlerer Luftfeuchtigkeit genügen dagegen 1 Vol.-% Chlor innerhalb 24 Stunden, bei künstlich gesättigter Luftfeuchtigkeit 0·3 Vol.-% innerhalb 3 Stunden, um sämmtliche Mikroorganismen zu tödten. DOLESCHALL und FRANK (23) fanden zwar, dass Fäulnissbacterien ihre Vermehrungsfähigkeit noch nicht verloren hatten, nachdem sie 24 Stunden bei 4 Vol.-% Chlor behandelt waren, sondern erst bei 6 Vol.-%, doch machen FISCHER und PROSKAUER darauf aufmerksam, dass erstere mit trocknem Chlor gearbeitet hatten, und dass sonach deren Resultate mit den ihrigen übereinstimmten. In jedem Falle deshalb, bei dem es sich um eine möglichst energische, desinficirende Wirkung des Chlorgases handelt, muss für künstliche Steigerung der Luftfeuchtigkeit, beispielsweise durch Besprengen des Bodens, Zuleiten von Wasserdampf, Befeuchten der Gegenstände Sorge getragen werden. Zur Erzeugung des Chlorgases bedient man sich am besten des Chlorkalks mit Salzsäure (Ausführung der Desinfection mit Chlor siehe pag. 178).

Auf die desinficirende Wirkung des Broms wurde in Deuschland zuerst von FRANK (24) hingewiesen. In Amerika soll es jedoch nach ROTH und LEX schon im amerikanischen Bürgerkrieg zu Desinfectionszwecken verwendet worden sein. KOCH stellte vergleichende Versuche über die Wirkung von Chlor, Brom und Jod an, deren Resultate schon weiter oben mitgetheilt sind. Darnach werden Milzbrandsporen in einer 2proc. wässrigen Bromlösung vollständig getödtet, und im gasförmigen Zuständ übertrifft es bezüglich desinficirender Wirkung nicht blos das Jod, sondern auch das Chlor. Zur Desinfection der Innenflächen von Zimmern, Eisenbahnwagen etc. hat sich jedoch nach KOCH's Versuchen das Brom nicht bewährt; indem erst nach viermaligem Wiederauftragen einer concentrirten Bromlösung auf eine Holzfläche alle Keime getödtet waren.

Nach den Versuchen von FISCHER und PROSKAUER (25) genügen bei mittlerer Luftfeuchtigkeit erst 3 Vol.-% Brom, bei künstlich gesteigerter Luftfeuchtigkeit dagegen schon 0·03 Vol.-% Brom, um binnen 24 Stunden alle Mikroorganismen, sogar in Erdproben zu vernichten. Bei Versuchen in Kellerräumen kamen jedoch die genannten Autoren zu sehr ungünstigen Resultaten, indem es ihnen nicht gelang genügend Bromdampf zu entwickeln; auch fanden sie, dass Bromdämpfe gewisse Gegenstände, wie Möbel, Kleidungsstücke etc. weit heftiger angreifen als Chlor. Sie geben deshalb dem Chlor gegenüber dem Brom den Vorzug.

STEINMEYER (26) hebt dem gegenüber hervor, dass sich, da das Brom erst bei 59° siedet, sich also bei niederer Temperatur leicht condensirt, bei 4° eine Verbindung mit Wasser, das Bromhydrat, bilde, die sich erst bei 15° wieder zersetzt, in Kellerräumen von nur 0—7°, in denen FISCHER und PROSKAUER experimentirten, dasselbe naturgemäss sich in viel zu starkem Maasse condensiren musste, um noch in hinreichender Menge in der Luft enthalten sein zu können. Er empfiehlt deshalb bei Desinfection mit Bromdämpfen den betreffenden Raum auf eine Temperatur von mindestens 14—15° R. (= 17·5—18·75° C.) zu bringen.

Die beste Form, in der man das Brom zur Anwendung bringt, ist ohne Zweifel der FRANK'sche Bromkieselguhr mit bis zu 80% Bromgehalt. Das Präparat giebt beim blossen Liegen an der Luft das Brom in Dampfform ab und hat man in Folge der grossen Schwere dieser Dämpfe nur dafür zu sorgen, dass die Entwicklung des Broms von möglichst hochgelegenen und verschiedenen Stellen des betreffenden Raumes aus erfolgt.

Sämmtliche Versuche mit Chlorgas und mit Bromdämpfen haben übrigens ergeben, dass damit wohl eine Desinfection der Luft und der oberflächlich gelegenen Theile der damit behandelten Gegenstände zu erzielen ist, nicht dagegen der inneren Partien von Kissen, Kleidern, Gegenständen, die sich in Rocktaschen versteckt, in Papier eingewickelt etc. befinden. Diese müssen deshalb immer noch für sich durch Waschungen mit Sublimatlösung, Ausdämpfen mit Wasserdampf etc. besonders desinficirt werden.

Schweflige Säure. Ueber die desinficirende Wirkung dieses Gases, welches bis in die neueste Zeit unter den gasförmigen Desinfectionsmitteln eine wichtige Rolle spielte, liegen neue und eingehende Untersuchungen von WOLFFHÜGEL (27) und von KOCH (28) vor, aus denen sich die gegenüber fast allen bisherigen Annahmen äusserst geringe zerstörende Wirkung dieses Gases gegenüber den Mikroorganismen zur Evidenz ergiebt. Die schweflige Säure ist deshalb vorerst aus der Reihe der Desinfectionsmittel zu streichen.

Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Stickoxyd, salpetriger Säure, Salzsäure u. a. gegenüber Bacterien und Ansteckungsstoffen ist wieder-

holt untersucht von HAMLET (29), FITZGERALD (30), VOGEL (31), ZÜRN (32), THÉNARD (33), SCHÖNBEIN (34), FOX (35), MANGON (36), RICHARDSON (37), CARVALHO (38), WOLFFHÜGEL (39), GEISSLER und STEIN (40), BOILLOT (41) u. A., doch bedarf es neuer Versuche auf Grund unserer heutigen, sehr fortgeschrittenen Kenntnisse und Untersuchungsmethoden über die Infectionsstoffe, um sich ein Urtheil über die Brauchbarkeit jener Stoffe bilden zu können.

Ueberhaupt befinden wir uns bezüglich des Studiums der desinficirenden Kraft der einzelnen in Betracht kommenden Substanzen den Infectionsstoffen der verschiedenen Krankheiten gegenüber immer noch im Anfang, denn damit, dass wir jetzt wissen, wie Sublimat, Carbolsäure, Brom etc. sich gegenüber den Bacillen und Sporen des Milzbrandes, der Tuberkulose und den Mikroben der Cholera verhalten, können wir zwar muthmaassen, ob sie auch anderen Mikroorganismen gegenüber desinficirend oder entwicklungshemmend wirken, mit Sicherheit jedoch wissen wir nichts, und der Ausspruch WERNICH's (42) »von keiner in einzelnen Fällen noch so einflussreichen Substanz ist vorauszusagen, ob sie auch in anderen Fällen (noch weniger in welchen) mikroorganismenfeindlich wirke« behält vorerst seine volle Richtigkeit. Neuere Untersuchungen über den Tuberkel-Bacillus und die Mikroben der Cholera beweisen dies zur vollen Evidenz.

Der Krankheitserreger der Tuberkulose, ein ungemein rasch sporentreibender Bacillus, verlangt nach den Untersuchungen KOCH's (43), sowie SCHILL's und FISCHER's (44) schon eine wesentlich andere Behandlungsweise als der Milzbrandbacillus. Die Temperaturgrenzen seiner Entwicklungsfähigkeit liegen zwischen 29 und 42°, das Optimum für sein Wachsthum bei 37—38°, während der Milzbrandbacillus in dieser Beziehung viel weitere Grenzen (20—43°) zeigt. Die Ueberschreitung jener Temperaturgrenze (29—42°) ist deshalb, da schon gewöhnliche Lufttemperatur das Wachsthum aufhebt, eine relativ leichte und bei den Auswurfstoffen meist von selbst sich ergebende. Doch hat man sich zu vergegenwärtigen, dass dadurch eine Tödtung des ganzen Gebildes nicht erreicht wird, denn da sich die Sporen bei diesem Mikroorganismus ungemein rasch entwickeln, müssen sie in allen Auswurfstoffen als schon vorhanden angenommen und zur völligen Desinfection auch vernichtet werden. Als Desinfectionsmittel kann hierbei angewendet werden: trockne Hitze von mindestens 100° während mehrerer Stunden, noch besser Wasserdampf, durch welchen selbst trockene Sporen binnen ½—1 Stunde, noch nasse Sporen in frischem Speichel sogar binnen 15 Minuten vernichtet werden. Auch durch Kochen mit Wasser tritt binnen wenigen Minuten vollständige Abtödtung ein. Sublimat dagegen wirkt selbst in Lösungen von 1:500 nicht desinficirend, ist also für Desinfection von Auswurfstoffen Tuberkuloser nicht zu gebrauchen. Alkohol wirkt erst bei Anwendung des fünffachen Volumens, 5proc. Carbolsäure dagegen schon bei gleichem Volumen während 24 Stunden vollständig desinficirend. Ein sehr gutes Desinfectionsmittel endlich für Auswurf Tuberkuloser ist das Anilinwasser à 3·2% Anilingehalt, wovon das 10fache Volumen zur völligen Desinfection ausreicht.

Den vorläufigen Mittheilungen KOCH's (45) über Desinfection des Cholerabacillus (Kommabacillus, wahrscheinlich kein eigentlicher Bacillus, sondern den schraubenförmigen Bacterien, Spirillen, näher stehend) sei folgendes entnommen. Die Cholera-Mikroben gedeihen am besten zwischen 30 und 40°, das Wachsthum scheint von 16° nach abwärts aufzuhören, doch sind dieselben noch entwicklungsfähig, selbst wenn sie 1 Stunde lang einer Kälte von — 10° ausgesetzt werden. Durch Abschluss der Luft oder Einführung von Kohlensäure tritt ebenfalls Auf-

hebung des Wachsthums und der Vermehrung, jedoch nicht Tödtung ein. Man hat deshalb in neuerer Zeit sofortiges Zumauern der Aborte in inficirten Wohnungen empfohlen. Fäulnissbacterien vernichten die Cholera-Mikroben mit der Zeit durch Ueberwucherung. Aufhebung des Wachsthums der Cholerabacillen tritt ferner ein durch

Weingeist von	10:100
Eisenvitriollösung . . .	2:100
Lösung von Alaun . . .	1:100
„ „ Campher . .	1:300
„ „ Carbolsäure .	1:400
„ „ Pfeffermünzöl	1:2000
„ „ Kupfervitriol .	1:2500
„ „ Chinin . . .	1:5000
„ „ Sublimat . .	1:100000

Auch gewisse Säuren wirken stark wachsthumhemmend, nicht dagegen Jodlösung und 4proc. Kochsalzlösung. Als auffallende Thatsache hat KOCH constatirt, dass die Choleramikroben durch vollständiges Trocknen absterben, also auch desinficirt werden können. Diese auffallende Thatsache erklärt sich dadurch, dass der Cholera-Mikrobe die Dauerform, d. h. die Sporenbildung abgeht.

Zur Desinfection der Stühle und des Erbrochenen von Cholerakranken bringt man jene Dijectionen direkt in ein theilweise mit 5proc. Carbolsäure-Lösung gefülltes Gefäss, oder aber man hängt sie auf ausgebreiteten Leintüchern auf und trocknet bis 6 Tage lang an der Luft, oder endlich, man behandelt sie bei mindestens 160° mit Wasserdampf. Ueberhaupt ist auch gegenüber dem Cholera-Bacillus die feuchte Hitze ein sehr wirksames Desinfectionsmittel. Zur Desinfection von Gegenständen, die mit Cholerakranken in Berührung kommen, wie Geschirre, Instrumente etc., auch zum Reinigen der Hände etc. des Krankenpersonals, empfehlen sich Waschungen mit Sublimatlösung von 1:1000. Der beste Schutz gegen Einführung des Ansteckungsstoffes durch Speisen und Getränke besteht in dem Genuss von nur Gekochtem.

Die Angaben KOCH's bezüglich Widerstandsfähigkeit der Mikroorganismen gegenüber grosser Kälte fanden ihre Bestätigung in den Versuchsresultaten PICTET's und JUNG's (46), welche gefunden haben, dass verschiedene Mikroben bei vierstündiger Einwirkung einer Kälte von bis zu — 100° nicht getödtet wurden. Selbst bei Kälten bis zu — 130° wurde eine grosse Zahl niederer Organismen nicht zerstört.

Antisepsis. In einer besonderen Versuchsreihe hat KOCH (47) festzustellen versucht, in wieweit gewisse Substanzen die Eigenschaft besitzen, aufhebend oder doch entwicklungshemmend auf das Bacterienleben einzuwirken. Für die Desinfectionspraxis haben zwar diese Substanzen weit geringeren Werth als diejenigen, welche das Leben der Mikroorganismen auch in ihrer Dauerform, den Sporen, vernichten, ja sie können unter Umständen durch blosses Conserviren der Krankheitserreger einen schädlichen Effect ausüben; für Erschwerung oder gar Aufhebung der Infectionsfähigkeit eines Organismus, eines Gegenstandes oder eines Ortes, d. h. also als antispetische Mittel besitzen dieselben jedoch immerhin eine hohe Bedeutung.

Die Versuche KOCH's sind mit Milzbrandbacillen in Nährflüssigkeiten von Blutserum oder Fleischextrakt-Peptonlösung ausgeführt, und es ist selbstverständlich, dass diese Versuche, was KOCH besonders betont, bei der Verschieden-

artigkeit des Verhaltens verschiedenartiger Bacillen an und für sich und in verschieden zusammengesetzten Nährlösungen nur eine beschränktere Bedeutung besitzen, als die oben mit Milzbrandsporen zur Mittheilung gebrachten. Es darf jedoch soviel als wahrscheinlich angenommen werden, dass ein Mittel, welches in einer noch praktisch anwendbaren Concentration das Leben der Milzbrandbacillen nicht beeinträchtigt, dies auch nicht vermag gegenüber anderen pathogenen Mikroorganismen und sicher nicht bei den erfahrungsgemäss noch weniger empfindlichen gewöhnlichen Zersetzungs- und Fäulnissbacterien.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Versuchs-Ergebnisse KOCH's auszugsweise zusammen:

	Behinderung des Bacillenwachsthums	Aufhebung des Bacillenwachsthums	
Jod	1:5000		
Brom	1:1500		
Chlor	ähnl. wie Brom		
Uebermangans. Kali	1:3000	1:1400	(noch nicht vollständige Aufhebung
Sublimat	1:1000000	1:300000	
Arsenigsaures Kali	1:100000	1:1000	
Chromsäure	1:10000	1:5000	
Pikrinsäure	1:10000	1:5000	(noch nicht vollständige Aufhebung)
Blausäure	1:40000	1:8000	
Borsäure	1:1250	1:800	
Borax	1:2000	1:700	
Salzsäure	1:2500	1:1700	
Salicylsäure	1:3300	1:1500	
Benzoesäure	1:2000		
Campher	1:2500		
Eucalyptol	1:2500		
Kaliseife	1:5000	1:1000	

Ueber die Carbolsäure sind von demselben Forscher auch in der Richtung ihrer nur entwicklungshemmenden, bezw. antiseptischen Wirkung ausführliche Versuche angestellt worden, aus denen sich ergiebt, dass die Grenze der Wirksamkeit derselben gegenüber Milzbrandbacillen in Nährlösung bei einer Verdünnung von 1:850 liegt, dass jedoch wässrige Carbolsäurelösungen à 1$\frac{0}{0}$ schon nach 2 Minuten das Bacillenwachsthum aufheben.

Von besonderem Interesse sind endlich die Versuche KOCH's mit Carbolsäure-Dämpfen, welche darthun, dass das Bacillenwachsthum in einer Erde, die bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 45 Tage der Einwirkung von Carbolsäure-Dämpfen ausgesetzt war und die in Folge dessen starken Geruch nach Carbolsäure zeigte, nicht beeinträchtigt wird. Die Keimkraft der verschiedenen in der Erde enthaltenen Bacillensporen wird sonach bei Einwirkung der bei gewöhnlicher Temperatur sich entwickelnden Carbolsäure-Dämpfe selbst nach 1½ Monate-langer Dauer der Wirkung nicht aufgehoben oder auch nur merklich gehemmt, woraus folgt, wie sehr die Vorstellungen über die antiseptische Wirkung der Carbolsäure beim LISTER'schen Verband etc. geändert werden müssen.

Bei zunehmender Temperatur wird die Wirkung der Carbolsäure-Dämpfe rasch gesteigert (48); ebenso diejenige des Schwefelkohlenstoffs.

Als auffallend bei den KOCH'schen Resultaten ist hervorzuheben, wie gewisse Stoffe, welche wie z. B. Brom, Jod und Chlor in wässrigen Lösungen ungemein

rasch und sicher selbst gegenüber den Dauerformen der Bacterien, den Sporen, vernichtend einwirken, in ihrem hemmenden Effect auf das Leben von Bacillen, die sich in Nährlösungen befinden, weit hinter einer Reihe von Mitteln zurücktreten, die wie z. B. Kaliseife, Thymol etc. gegenüber den Sporen nur sehr geringwerthige Zerstörungsmittel sind. Es liegt dies ohne Zweifel grossentheils an der starken Einwirkung des Chlors etc. auf andere Theile der Nährlösung, wodurch dasselbe gebunden und wirkungslos wird.

Miquel (49) hat in einer Untersuchung über die antiseptische Wirkungskraft verschiedener Substanzen die Menge dieser letzteren festgestellt, welche nothwendig ist, um 1 Liter Ochsenbouillon fäulnissunfähig zu machen. Seine Resultate waren für:

Quecksilberjodür	0·025 Grm.	Bittermandelessenz	3·20 Grm.
Silberjodür	0·03 „	Carbolsäure	3·20 „
Wasserstoffsuperoxyd	0·05 „	Uebermangansaures Kali	3·50 „
Quecksilberchlorid	0·07 „	Anilin	4·00 „
Silbernitrat	0·08 „	Alaun	4·50 „
Osmiumsäure	0·15 „	Tannin	4·80 „
Chromsäure	0·20 „	Arsenige Säure	6·00 „
Jod	0·25 „	Borsäure	7·50 „
Chlor	0·25 „	Chloralhydrat	9·50 „
Blausäure	0·40 „	Eisenvitriol	11·00 „
Brom	0·60 „	Amylalkohol	14·00 „
Chloroform	0·80 „	Schwefeläther	22·00 „
Kupfersulfat	0·90 „	Borax	70·00 „
Salicylsäure	1·00 „	Aethylalkohol	95·00 „
Benzoesäure	1·10 „	Rhodankalium	120·00 „
Chromsaures Kali	1·30 „	Jodkalium	140·00 „
Pikrinsäure	1·30 „	Cyankalium	185·00 „
Bleichlorür	2·10 „	Natriumhyposulfit	275·00 „
Mineralsäuren	2·00—3·00 „		

Von Ckiandi-Bey (50) wird in neuester Zeit ganz besonders der Schwefelkohlenstoff in einer wässrigen Lösung (pro 1 Liter Wasser 0·5 Grm. CS_2) nicht blos als Antisepticum, sondern auch als Mittel zur Tödtung der Mikroben empfohlen. Bestätigende Beobachtungen sind jedoch, namentlich auch in Rücksicht auf die oben mitgetheilten Resultate Koch's über die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs, abzuwarten.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen über das Verhalten der wichtigsten, bisher als Desinfectionsmittel betrachteten Substanzen gegenüber verschiedenen Ansteckungsstoffen, ergiebt sich, dass nur noch eine ganz kleine Zahl derselben, und auch diese gegenüber verschiedenen Mikroorganismen in verschiedenem Grade, als Desinfectionsmittel, durch welche eine Vernichtung des Krankheitserregers auch in seinen Dauerformen, den Sporen, bewirkt wird, anzusehen ist. Ausser Chlor-, Brom- und Jod-Wasser üben nur noch Sublimat, Osmiumsäure, Carbolsäure (à 5%) und übermangansaures Kali (à 5%) binnen 24 Stunden eine tödtende Wirkung auf Milzbrandsporen aus; andere, wie z. B. Terpentinöl, Chlorkalk, salzsaure Chininlösung, Salzsäure, Schwefelammonium, Eisenchlorid, arsenige Säure und Chlorpikrin wirken zwar, doch erst im Lauf von 5—20 Tagen (blos Ameisensäure in 4 Tagen), was für gewöhnliche Desinfectionszwecke zu langsam ist. Unwirksam blieben in den oben

(pag. 168—170) angeführten Concentrationen und Zeiten beispielsweise Alkohol, Glycerin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petrol-Aether, Ammoniak, Chlorammonium, Kochsalz, Chlorcalcium, Brom und Jodkalium, Kalkwasser, Chlorzink und Zinkvitriol, Kupfervitriol, Eisenvitriol, schwefelsaure Thonerde und Alaun, Chromsäure und chromsaures Kali, 1 proc. übermangansaures Kali, chlorsaures Kali, Borsäure und Borax, Essigsäure und deren Salze, Milchsäure, Tannin, Benzoesäure, Salicylsäure, Zimmtsäure, Jod (1% in Alkohol), Xylol, Thymol u. a. m. Diese letztgenannten zahlreichen und bisher vielfach als Desinfectionsmittel verwandten Stoffe müssen deshalb vorerst von der Liste der desinficirenden Substanzen gestrichen werden. Bezüglich der Sublimatlösung ist daran zu erinnern, dass sie gegenüber nassen Tuberkelbacillen so viel wie wirkungslos ist; im Uebrigen stellt sie dann aber die am sichersten und energischsten wirkende Desinfectionssubstanz dar. In allen Fällen hat sich trockne Hitze, sofern sie hoch genug getrieben werden konnte, noch besser jedoch feuchte Hitze, Wasserdampf oder Kochen mit Wasser bewährt; für den Cholerabacillus speciell die Austrocknung. Als gas- bezw. dampfförmige Desinfectionsmittel bleiben nur Chlor und Brom übrig.

Die praktische Desinfection erstreckt sich auf: Reinigung bezw. Desinfection der Luft, Desinfection der Grenzflächen von Wohnräumen, Transportwagen, Schiffen etc., Desinfection beweglicher Gegenstände, wie Bettwäsche, Verbandzeug, Kleider, Geräthe, Instrumente etc., ferner der Reisenden und ihrer Effecten, der Waarenballen, Desinfection der menschlichen und gewerblichen Abfallstoffe und Auswurfstoffe und Desinfection des Wassers.

1. Die Reinigung bezw. Desinfection der Luft in bewohnten Räumen geschieht am zweckmässigsten durch fleissiges Lüften, vor Allem aber durch möglichste Beseitigung aller der Ursachen, durch welche üble Gerüche, schädliche Gase, ansteckende Organismen, letztere insbesondere in Staubform, verbreitet werden können. Mittel, wie man sie in früheren Zeiten vielfach anwandte, wie z. B. Aufstellen von Holzkohle, Coakspulver etc. zur Absorption riechender Gase, ferner Besprengen mit Essig, Räucherungen etc. zur Verdeckung unangenehmer Gerüche bewirken lediglich eine Desodorisirung, nicht aber eine Desinfection der Luft, ja diese Mittel können unter Umständen sogar einen schädlichen Effect hervorbingen. Weit wichtiger ist es, in Krankenzimmern der Entwicklung und Verbreitung von Staub entgegen zu treten. Matratzen, Kissen, Decken, Kleidungsstücke etc. der Kranken dürfen nicht ausgeklopft, geschüttelt etc. werden, die Beseitigung des Staubes von Fussboden, Möbeln, Gesimsen etc. hat sorgfältig mittelst nasser Scheuertücher zu erfolgen, überhaupt muss jeder poröse staubaufnehmende Gegenstand mit grosser Sorgfalt behandelt werden.

Bezüglich der Ventilation der Räume hat man sich jederzeit den Unterschied zwischen Erhaltung einer reinen Luft unter gewöhnlichen Verhältnissen und Reinigung bezw. Desinfection einer mit Krankheitserregern geschwängerten Luft vor Augen zu halten. Während es verhältnissmässig leicht ist, durch einfache Ventilationsvorrichtungen die Luft von Wohnzimmern, Schulzimmern, Fabrikräumen, Stallungen etc. genügend frisch und rein zu erhalten, hält es ungemein schwer, ja ist es nahezu unmöglich, die Luft in inficirten Räumen durch Lüftung vollständig zu reinigen. Es hat dies seinen Grund vornehmlich in der Unmöglichkeit, auch durch die stärkste Lüftung diejenigen Krankheits-Organismen fortzu-

führen, die an Wänden, Möbeln und Gegenständen aller Art des betreffenden Raumes haften. Auch ist zu berücksichtigen, dass es im öffentlichen Gesundheitsinteresse unzulässig ist, Krankheitsstoffe lediglich durch Lüftung aus einem Raum zu entfernen, um sie womöglich in der Nachbarschaft wieder abzulagern. Bei der Lüftung von Krankenzimmern etc. müssen die folgenden beiden Principien maassgebend sein: 1. die neue Luft ist von möglichst vielen Stellen her in convergirender Richtung nach einer einzigen oder doch geringen Zahl von Ableitungsröhren zuzuführen, 2. die austretende Luft muss von ihren verunreinigenden, ansteckenden Stoffen befreit werden, was durch Glühen derselben im Austrittskanal oder aber durch Filtration durch Watteschichten von mindestens 5—6 Centim. Dicke zu errreichen ist. — Um im letzteren Fall noch den nöthigen Luftzug zu erhalten, müssten in entsprechenden Erweiterungen der Leitung Rahmen, die mit Watte bespannt sind, eingesetzt werden. Von Zeit zu Zeit wäre die alte Watte durch neue zu ersetzen und zu verbrennen. Statt der Filtration durch Watteschichten kann eine mit Fäulniss- oder Krankheitskeimen inficirte Luft auch durch Hindurchleiten durch mit Glas-, Porzellanscherben oder mit Coaksstücken gefüllte Cylinder bezw. kleine Thürme, durch welche im Gegenstrom Chlorwasser oder Lösungen von übermangansaurem Kali etc. herabrieseln, gereinigt werden.

Zur Desinfection der Luft in Räumen, welche zu diesem Behufe geleert werden können, empfiehlt sich insbesondere das Chlorgas, welches am zweckmässigsten aus Chlorkalk mit Salzsäure entwickelt wird, und wobei nach dem früher Gesagten (s. pag. 172) für gleichzeitige Anwesenheit von Feuchtigkeit gesorgt sein muss. Nach Fischer und Proskauer (51) genügten bei mittlerer Luftfeuchtigkeit 1 Vol.% Chlor in 24 Stunden, bei gesättigter Luftfeuchtigkeit 0·3 Vol.% Chlor innerhalb 3 Stunden, um alle Mikroorganismen zu zerstören. Hierbei werden jedoch immer nur die oberflächlich gelegenen Infectionskeime, nicht dagegen die in Kleidungsstücken, Möbeln, Betten etc. versteckten vernichtet, und es müssen deshalb immer noch die mechanische Beseitigung oder aber Vernichtung der Mikroorganismen durch Abwaschen mit Sublimatlösung, Carbolsäure, Kaliseife etc. bezw. Hitze zu Hülfe genommen werden. Dass metallene Gegenstände, auch gewisse Gewebe unter der Einwirkung des Chlorgases Noth leiden, ist selbstverständlich; sie sind deshalb vor Desinfection mit Chlorgas zu entfernen und besonders zu reinigen.

Pro 1 Cbm. eines geschlossenen Raumes sind je etwa 200—250 Grm. Chlorkalk und 400—500 Grm. rohe Salzsäure zu nehmen und ist dafür Sorge zu tragen, dass die Salzsäure nur allmählich, also z. B. mittelst Tropfglases, zu dem Chlorkalk gelangt, um eine zu plötzliche und stürmische Chlorentwicklung zu verhindern. Auch ist das Chlor gleichzeitig an verschiedenen Stellen des Raumes zu entwickeln und sind die betreffenden Gefässe hoch zu stellen.

Ganz besonders wird in neuester Zeit die Desinfection mit Brom in Gestalt des Brom-Kieselguhrs von Dr. Frank, Steinmeyer u. A. empfohlen. 5 Grm. Brom-Kieselguhr à 4 Grm. Brom genügen zur Desinfection von 1 Cbm. Luft. Ueber die Verwendungsweise sind in der unten stehenden »Anleitung zu einem Desinfectionsverfahren« (pag. 184 und 185) die nöthigen Angaben enthalten. Zu berücksichtigen ist dabei die von Fischer und Proskauer gemachte Erfahrung, dass in zu kalten Räumen das Brom sich leicht allzurasch condensirt und leicht unwirksam wird (s. auch pag. 173), dass sonach die betreffende Zimmerluft auf eine Temperatur von mindestens 14—15° R. gebracht werden muss, wenn das Brom wirksam sein soll. Auch die Bromdämpfe dringen nicht in das Innere von

Gegenständen, wie Betten, Kleider, Taschen etc. ein, desinficiren also auch nur oberflächlich wie Chlor. Einen besonderen Apparat zur Desinfection mit Brom (auch den Verbindungen von Brom mit Chlor und Jod) hat in neuester Zeit FRANK (52) patentirt erhalten.

Das Abbrennen von Schwefel in den zu desinficirenden Räumen kann nach den von WOLFHÜGEL (53), KOCH (54), WERNICH, PROSKAUER u. A. gemachten Erfahrungen über die fast vollständige Wirkungslosigkeit der schwefligen Säure gegenüber Mikroorganismen zur Desinfection von Wohnräumen etc. unbedingt nicht mehr empfohlen werden.

Die Wirkungsweise anderer Gase oder Dämpfe, wie Ozon, salpetrige Säure, Salzsäure-, Essigsäure-, Thymian-, Lawendel-Dämpfe etc. bedarf noch weiteren Studiums. Zerstäubte Flüssigkeiten, wie Wasser, Ozonwasser, Wasserstoffsuperoxyd, Lösungen von übermangansaurem Kali etc. bieten, da sie entweder lediglich staubniederschlagend wirken oder aber, wenn sie desinficiren sollen, mit allen einzelnen Staubtheilchen in Berührung treten müssen, in Folge nicht genügender mechanischer Vertheilung a priori weniger Sicherheit für eine ergiebige Luftdesinfection, abgesehen davon, dass die Wirkungsweise der zerstäubten Stoffe gegenüber Mikroorganismen an sich noch besonderen Studiums bedarf.

2. Desinfection der Grenzflächen von Wohnräumen, Transportwagen etc. Um in einem inficirt gewesenen Raume dauernd reine Luft zu erhalten, genügt es nicht, die weiter oben angeführte Desinfection der Luft mit Chlor oder Brom auszuführen und die grösseren beweglichen Gegenstände einem besonderen Reinigungsverfahren zu unterwerfen, auch die Begrenzungsflächen: Fussboden, Wände, Thüren etc. sind noch einem besonderen Desinfectionsprozess zu unterziehen. Uebertragung von Krankheitserregern könnte andernfalls durch Wiederverstäuben anhaftender Mikroorganismen, also durch die Luft, oder aber durch direkte Berührung erfolgen.

Das sicherste Mittel besteht ohne Zweifel in der Entfernung der obersten Schichten und Ersetzung durch frische. Doch hat dies selbstverständlich unter besonderer Vorsicht zu geschehen: Verstäuben ist durch fortwährendes Nasshalten der zu entfernenden Theile, sogen. Nassarbeiten, zu verhindern und die entfernten Theile (Tapeten, Kalk etc.) müssen entweder verbrannt oder vorsichtig vergraben werden. — In der unten gegebenen Anleitung (pag. 185) wird Abreiben der Wände mittelst Schwämme, Bürsten etc., die mit Sublimatlösung getränkt sind, empfohlen; die scheuerbaren Flächen dagegen sind mit Kaliseife abzuseifen. Ausgehend von dem Prinzipe, dass es wichtig ist, die Krankheitserreger nicht wieder mobil werden zu lassen, empfiehlt WERNICH die Klebrigkeit und Feuchtigkeit verdächtiger Flächen zu erhöhen, und NÄGELI hat zu diesem Zweck Glycerinmischungen als Anstrich empfohlen. Dass blosses Ueberstreichen der betreffenden Flächen mit neuem Anstrich nur insoweit und insolange ein Schutzmittel bildet, als nicht durch Zufall Stellen frei bleiben oder frei werden, liegt auf der Hand.

Für Desinfection von Wagen, in welchen verdächtiges Vieh transportirt wurde, ist zunächst jeder sichtbare Schmutz durch Waschen mittelst heissen Wassers zu entfernen und dann hat eine Desinfection durch Abreiben mittelst Sublimatlösung (1:1000) oder 5proc. wässriger Carbolsäure-Lösung zu erfolgen.

Besondere Schwierigkeiten bietet die Desinfection von Schiffsräumen wegen der Unmöglichkeit gänzlichen Ausräumens derselben, sowie auch in Folge

des stets vorhandenen Bilgewassers. Die Methode an sich schliesst sich direkt an diejenige der Desinfection von Wohnräumen und Transportwagen an.

3. Desinfection beweglicher Gegenstände, wie Bettwäsche, Verbandzeug, Kleider, Geräthe, Instrumente etc., ferner der Reisenden und ihrer Effecten, der Waarenballen etc. Hier gilt in erster Reihe der Satz, dass, soweit es sich um werthlose oder ganz geringwerthige verbrennliche Stoffe handelt, das Verbrennen derselben auch am sichersten alle Mikroorganismen vernichtet.

Für solche Gegenstände (Metalle, mineralische Substanzen, also Instrumente etc.), welche ohne Schaden höherer Temperatur ausgesetzt werden können, lässt sich heisse Luft zur Anwendung bringen. Es werden die zu desinficirenden Gegenstände in besonderen Heizkammern oder Backöfen längere Zeit einer Hitze von 100 und mehr Graden ausgesetzt. In Rücksicht darauf jedoch, dass es sich in den meisten Fällen um Desinfection solcher Stoffe handelt, die schon bei oder wenig über 100° nothleiden, und da man durch Untersuchungen im deutschen Gesundheitsamte festgestellt hat, dass zwar sporenfreie Bacterien bei 100° C. vernichtet werden, dass dagegen Bacillensporen selbst bei dreistündiger Behandlung bei 140° C. in Kleiderbündeln, Packeten etc. nur oberflächlich zerstört werden, kommt man in neuerer Zeit von diesem Desinfectionsverfahren mehr und mehr wieder ab. Koch und Wolffhügel (55) fassen ihre diesbezüglichen Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

1. In heisser Luft überstehen sporenfreie Bacterien eine Temperatur von wenig über 100° bei einer Dauer von 1½ Stunden nicht.

2. Sporen von Schimmelpilzen erfordern zur Abtödtung ungefähr eine 1½ stündige Temperatur von 110—115°.

3. Bacillensporen werden erst durch dreistündigen Aufenthalt in 140° heisser Luft vernichtet.

4. In heisser Luft dringt die Temperatur so langsam in die Desinfectionsobjecte ein, dass nach 3—4stündigem Erhitzen auf 140° Gegenstände von mässigen Dimensionen, z. B ein kleines Kleiderbündel, Kopfkissen u. s. w. noch nicht desinficirt sind.

5. Das 3stündige Erhitzen auf 140° C., wie es zur Desinfection eines Gegenstandes erforderlich ist, beschädigt die meisten Stoffe mehr oder weniger.

Weit günstigere Resultate sind dagegen durch Behandlung mit heissen Wasserdämpfen erzielt worden. Eingehende Versuche in dieser Richtung sind von Koch, Gaffky und Löffler (56) angestellt worden. Es ist in dem betreffenden Apparat nur dafür Sorge zu tragen, dass durchweg eine Temperatur von mindestens 100° vorhanden ist, was am leichtesten durch Anwendung überhitzten oder eines aus Salzlösungen entwickelten Wasserdampfes erreicht werden kann. Selbst Sporen werden durch 100° heissen Wasserdampf binnen 15 Minuten getödtet und Tuberkel-Bacillen waren bei Versuchen von Schill und Fischer (57) nach ½—1stündiger Behandlung mit Wasserdämpfen von 100° bei darauffolgender Verimpfung in allen Fällen unwirksam. Koch hat zur Behandlung zu desinficirender Gegenstände mit Wasserdampf, nachdem er sich davon überzeugt hatte, dass in geschlossenen Dampfapparaten eingesaugte Gegenstände nur äusserst langsam bis in die innersten Theile die Temperatur des Dampfes annehmen, einen besonderen Apparat benützt, bei welchem lediglich strömender Dampf zur Wirkung kommt. Auf einem offenen Dampfkochtopf von 50 Centim. Höhe und 50 Centim. Lichtweite sitzt möglichst luftdicht mittelst Niete ein ebenso weiter

2 Meter hoher Blechcylinder, welcher oben mittelst eines 35 Centim. hohen Blechkegels, der als Helm ebenfalls möglichst luftdicht aufgesetzt sein muss, abgedeckt ist. Die Spitze des Helms bildet ein 6 Centim. weiter Rohrstutzen für den ausströmenden Dampf. Zur Verminderung der Abkühlung ist der ganze Cylinderaufsatz mit einem Filzmantel von 1 Centim. Dicke umgeben und der Helm mit Watte bedeckt. Zur Entwicklung des Dampfes nimmt man am sichersten Chlorcalcium- oder Chlornatrium-Lösungen und bringt diese durch kräftige Heizung in so starkes Sieden, dass der oben ausströmende Dampf noch 100° zeigt. Sporenhaltige Erde in eine Leinwandrolle von 50 Centim. Höhe und 40 Centim. Durchmesser eingehüllt, während 3 Stunden in dem aufgesetzten Blechcylinder der Wirkung des Dampfes einer 25proc. Kochsalzlösung ausgesetzt, war vollständig desinficirt und die Temperatur hatte selbst in den innersten Theilen der Leinwandrolle 100° überschritten. Apparat und Oefen zur Behandlung mit heisser Luft oder mit Wasserdampf sind auch schon von THORR (58), FRASER (59), OPEERT (60), ESSE (61), MERKE (62), PETRUSCHKY (63) u. A. construirt oder beschrieben worden; doch empfiehlt es sich, nach den KOCH'schen Versuchen nur noch die Apparate mit strömendem Wasserdampf anzuwenden.

Auch Auskochen mit Wasser führt zum selben Ziel wie Behandlung mit Wasserdampf. Das Kochen muss dabei nach STEINMEYER (64) mindestens ½ Stunde lang fortgesetzt werden; WERNICH (65) empfiehlt sogar 3—4 malige Wiederholung des Kochprozesses. Auf diese Weise können Wäsche, Kleider, überhaupt auch alle sonstigen Effecten, die durch den Kochprozess nicht nothleiden, behandelt werden, wie Essgefässe, Nachtgeschirre, Spuckgläser etc. Wirkungsvoller ist naturgemäss dieser Kochprozess, wenn er mit einer Kaliseifenlösung (1—2 $\frac{0}{00}$ Seife) durchgeführt wird. Bei gefährlichen Ansteckungskranken wird direktes Einlegen der Wäsche im Krankenzimmer in halb mit solcher Seifenlösung angefüllte Kasten empfohlen und ist dabei selbstverständlich ein vorheriges Ausschütteln oder Ausstäuben möglichst zu vermeiden.

Dass übrigens geformte Fermente unter Umständen eine trockne Hitze von 120° aushalten, hat schon DOYÈRE (66) 1842 constatirt, und ebenso haben schon früher HÜFNER (67), AL. SCHMIDT und E. SALKOWSKI (68) u. A. darauf hingewiesen, dass ungeformte Fermente wie Pankreasferment, Pepsin in trocknem Zustande über 100° erhitzt werden können, ohne ihre Wirksamkeit einzubüssen. In ausführlicher Arbeit kam neuerdings auch HUEPPE (69) zum gleichen Resultat. Die Grenze der Widerstandsfähigkeit trockner, umgeformter Fermente liegt nach ihm bei etwa 160—170°.

Die Desinfection feinerer chirurgischer Instrumente und anderer Gegenstände, welche der Wirkung des Wasserdampfes oder des kochenden Wassers nicht ohne Schaden ausgesetzt werden können, hat durch Waschungen mit wässriger 5proc. Carbolsäure oder Sublimatlösung (1:1000) zu geschehen.

Besondere Schwierigkeiten bietet die Desinfection der Reisenden und ihrer Effecten, sowie auch diejenige von ganzen Waarenballen, gefüllten Kisten, Säcken etc. Dass Aufenthalt in Quarantänen selbst bei mehrwöchentlicher Dauer, Räucherungen etc. hierbei keinerlei Garantie für das Nichtvorhandensein bezw. die Beseitigung oder Vernichtung von Ansteckungsstoffen bieten können, ist nach dem oben Angeführten selbstverständlich. Die Desinfection von Reise-Effecten kann nur dann einige Sicherheit bezüglich ihres positiven Effectes darbieten, wenn sie in gleicher Weise durchgeführt wird, wie diejenige der Utensilien, Kleidungsstücke etc. wirklich Kranker: also gründliches Auskochen oder Ausdämpfen, sorg-

fältige Waschungen mit 5proc. Carbolsäurelösung oder Sublimatlösung, Maassregeln, die wie WERNICH (70) richtig bemerkt, allerdings am sichersten und rationellsten am Seuchenorte selbst und nicht erst an der Landesgrenze erfolgen. Für grosse Waarenballen etc. stellen sich einer derartigen Behandlung in Folge zu grosser Massen unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Für die Reisenden erscheint nach WERNICH wiederholte Behandlung mit Vollbädern und Douche und besonders sorgfältige desinficirende Waschungen der Haare während der Quarantaine geboten. Dass es jedoch unmöglich ist, auch durch strenge Quarantainen erst an den Grenzen das Eindringen der Infectionskrankheiten von einem Land in das andere zu verhindern, haben die letzten Monate bewiesen. Auch hier bieten Schutzmaassregeln an Ort und Stelle, bezüglich der den Seuchenherd selbst Verlassenden, die einzige Aussicht auf Erfolg.

Ueber die Desinfection der Viehställe sind in einer Schrift PLAUT's (71) ausführliche Anweisungen enthalten, die sich in Folgendem zusammenfassen lassen:

Sofortige Beseitigung der etwaigen Ursachen, wodurch eine Seuche entstanden sein kann und Verhütung einer Wiederkehr derselben. Hierher gehören Nichtanwendung bezw. Reinigung schlechten Brunnenwassers, unschädliche Beseitigung gefallener Thiere (Milzbrandcadaver müssen in einer Tiefe begraben werden, die constant unter 12° C. kalt ist), Desinfection der Kleider neu eintretenden Dienstpersonals, eine Art Quarantaine-Stall für frisch eingekauftes Vieh, Nichtbetreten des Stalles durch Metzger, Viehhändler etc.

Gründliche Reinigung des Stalles vor der Desinfection durch Abwaschen der Wände, des Bodens, der Holztheile etc., eventuell Abkratzen der ersteren oder Abhobeln der letzteren. Auch die Jauchegruben sind zu desinficiren und zwar mit ZÜRN'scher Masse (5 Thle. Carbolsäure, 20 Thle. Eisenvitriol, 75 Thle. Gyps).

Die Desinfection selbst erfolgt am Besten durch Abreiben aller Aussentheile des Stalles mittelst Sublimatlösung (1:500), doch muss man nach beendigter Desinfection das restirende Sublimat durch Bestreichen mittelst Schwefelwasserstoffwasser für das gegenüber Quecksilbersalzen sehr empfindliche Vieh unlöslich bezw. unschädlich machen.

Zur Beseitigung und Verhütung von Schimmelpilzwucherungen empfiehlt PLAUT ganz besonders eine Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk à 11° B.

4. Desinfection der menschlichen und gewerblichen Abfallstoffe und Auswurfstoffe.

Die Auswurfstoffe, Koth, Harn, Erbrochenes etc., von Kranken müssen vor Vermischung mit anderen Abfallstoffen etwa zur Hälfte mit 5proc. Carbolsäurelösung oder Sublimatlösung (1:1000) vermischt während 24 Stunden der Desinfection überlassen werden. Desgleichen sind die benützten Gefässe mit denselben Lösungen sorgfältig zu spülen.

Eine allgemein durchführbare und sichere Desinfection der menschlichen Abfallstoffe, insbesondere der Fäcalstoffe für ganze Städte etc. existirt bis jetzt dagegen noch nicht. Chlorzink, Eisenvitriol, Kalk, Carbolsäure etc. genügen nicht einmal, um die gewöhnlichen Fäulnissfermente zu tödten und zu zerstören und auch gegenüber den event. vorhandenen Krankheitserregern, den pathogenen Mikroorganismen sind sie wirkungslos, falls nicht wenigstens so viel Carbolsäure gegeben wird, dass das Ganze der zu desinficirenden Masse 5 % dieses Desinfectionsmittels enthält. Da dies praktisch unausführbar ist, sind sonach alle bisherigen Desinfectionsverfahren für unsere Abortgruben etc. als nutzlos zu verlassen. Da-

gegen liegt auf der Hand, dass durch geeignete Beseitigung und Unterbringung bezw. Verwerthung der menschlichen Excremente die Möglichkeit einer weiteren Uebertragung erheblich eingeschränkt werden kann. Wasserspülung der Aborte in Verbindung mit Canalisation dürfte in dieser Beziehung für den betreffenden Ort selbst am meisten Garantie der Sicherheit darbieten. Dagegen werfen sich Bedenken auf gegenüber einem Aufleiten derartiger Canalisationswasser auf benachbarte Wiesen oder auf Rieselfelder, da diese Art und Weise der Unterbringung von inficirten Massen nach der ganzen Natur der pathogenen Infectionsstoffe keine Vernichtung derselben mit sich bringen kann. Nur in der Nähe der See liesse sich durch Ableiten oder Abführen der Massen zu Schiff auf einige Kilometer Entfernung vom Ufer in das Meer nach KOCH (72) eine Desinfection durch Wasserverdünnung erreichen. Grössere Sicherheit bietet ohne Zweifel ein sorgfältiges Aufsammeln der Massen und Verarbeitung derselben auf Poudrette nach solchen Betriebs-Methoden, welche eine Desinfection derselben in sich schliessen. Dies dürfte beim VON PODEWILS'schen Verfahren zu erreichen sein für den Fall, dass für Erhitzung der eingedampften Massen in noch nassem Zustande auf mindestens 100° Sorge getragen wird. In der Hauptsache ist dies schon erreicht bei der Poudrette-Fabrikation nach HENNEBUTTE und VAUREAL bezw. nach BUHL und KELLER (73) (Freiburg i. B.), wobei die gesammte flüssige Fäcalmasse einem mehrstündigen Kochprocess behufs Abdestilliren des Ammoniaks unterworfen wird. Nur die durch Filtration von der flüssigen Masse getrennten festen Theile (ca. 5% des Ganzen) müssten in den Filterpressen noch einem leicht auszuführenden Dämpfungsprocess unterworfen werden, um eine Desinfection des Ganzen zu erzielen. Doch auch diese Methoden lassen das gehoffte Resultät nur erwarten für den Fall, dass eine sorgfältige Aufsammlung der Abfallstoffe, sei es durch eine entsprechende Abfuhrmethode oder nach LIERNUR's System, erfolgt.

Auch eine unschädliche Beseitigung der Abwässer aus Fabriken ist zur Zeit noch eine brennende Frage insofern, als durch Ableitung solcher Wasser oftmals das Wasser von Teichen und Flussläufen verdorben und Nährheerde für das Wachsthum und die Vermehrung von Infectionsstoffen entstehen. Es sind namentlich die Wässer aus Stärke-, Zucker-, Holzstoff-, Papierfabriken, aus Färbereien, Gerbereien, Talgschmelzen, Seifensiedereien etc., welche durch ihren hohen Gehalt von fäulnissfähiger Substanz Veranlassung zur Verunreinigung des Wassers geben. Das Reinigungsverfahren kann hier weniger die Aufgabe haben, eine eventuelle vollständige Desinfection durchzuführen, als vielmehr nur durch Beseitigung fäulnissfähiger Substanz den Nährboden für Mikroorganismen im Allgemeinen zu beseitigen. Sofern es sich um suspendirte Theile handelt, geschieht dies am besten durch Decantation und Filtration, für gelöste Stoffe wählt man die Niederschlagarbeit mittelst Kalkmilch oder Thonerdesulfat, bezw. falls das Wasser nicht alkalisch reagirt beider Fällungsmittel zu gleicher Zeit. Ein in der Flüssigkeit sich bildender Niederschlag reisst immer einen Theil der gelösten stickstoffhaltigen organischen Substanz — niemals jedoch die gesammte — mit sich nieder und der entstandene Niederschlag kann alsdann durch Sedimentation, Filtration etc. von dem Wasser getrennt werden. Dasselbe gilt auch für die Desinfection und Reinigung der Canalwässer, welche die menschlichen Abfallstoffe aufgenommen haben.

5. Desinfection des Wassers. Obgleich man jedes Wasser durch Zusatz von Carbolsäure, von Brom, von Sublimat oder übermangansaurem Kali, auch durch Einleiten von Chlor etc. vollständig desinficiren kann, hat selbstverständ-

lich keines dieser Desinfectionsmittel für Trinkwasser eine Bedeutung, da letzteres durch die zugesetzten Substanzen verunreinigt, oft geradezu vergiftet würde. Das sicherste Mittel besteht in mindestens ½stündigem Kochen, wodurch alle bis jetzt untersuchten pathogenen Mikroben zerstört werden. Unzureichend ist aber jedenfalls blosses Uebersättigen mit Kohlensäure (Sodawasser etc.), da z. B. der Cholerabacillus nach KOCH durch Kohlensäure wohl in seinem Wachsthum unterbrochen, nicht jedoch dessen Fähigkeit durch Wiederhineinbringen in Nährlösungen sich weiter zu entwickeln, gehemmt oder vernichtet werden kann. Wasser zum Waschen der Hände etc., von inficirten Gegenständen, Wänden, Möbeln etc. desinficirt man am besten durch Zusatz von 1‰ Sublimat oder 5% Carbolsäure. (Ueber Reinigung des Trinkwassers, des Kesselspeisewassers, überhaupt des Wassers für gewerbliche Zwecke von gewöhnlichen suspendirten und gelösten, jedoch nicht infectiösen Substanzen siehe unter Capitel »Wasser«).

Anschliessend hieran folgt noch eine »Anleitung zu einem Desinfectionsverfahren auf Grundlage der Bekanntmachung des Königl. Preuss. Polizeipräsidiums vom 15. August 1883« nach STEINMEYER (74).

§ 1. Unter Desinfectionsverfahren versteht man ein nach bestimmten Regeln unternommenes Vorgehen gegen Ansteckungsstoffe, welche in bestimmten Krankheiten vom Körper der Kranken ausgehen oder sich an gewissen Orten entwickeln und anhäufen.

Zweck der Desinfection ist, diese Ansteckungsstoffe — pathogene Mikroorganismen — zu zerstören oder bis zur Unschädlichkeit zu verändern, ihre Uebertragung auf empfängliche gesunde Menschen zu verhindern.

Ein besonders strenges Desinfectionsverfahren ist nothwendig bei: A. 1. Pocken, 2. Diphtherie, 3. Cholera, 4. *Typhus recurrens* (Rückfalltyphus) und *Typhus exanthematicus* (Flecktyphus).

Ein gelinderes Verfahren ist in der Regel ausreichend bei: B. 5. Scharlach, 6. Ruhr, 7. *Typhus abdominalis* (Unterleibstyphus), 8. Masern und Rötheln.

Desinfection kann erforderlich werden bei: C. 9. Milzbrand, Rotz und Wuthkrankheit des Menschen, 10. Stickhusten, ansteckenden Lungenentzündungen, 11. Contagiösen Augenentzündungen, 12. Kindbettfieber, 13. Wundkrankheiten.

I. Die Bereitung und Herstellung der Desinfectionsmittel.

§ 2. Kaliseifenlauge. Diese wird bereitet, indem man 15 Gramm Kali- (Schmier-) Seife in 10 Liter lauwarmen Wassers auflöst.

§ 3. Carbollösung. Zur Herstellung einer wirksamen Carbollösung dient rohe 100proc. Carbolsäure, welche man in der 20fachen Menge lauwarmen Wassers durch ¼stündiges Rühren auflöst.

§ 4. Sublimatlösung. Dieselbe kommt bei dem strengen Desinfectionsverfahren in Gebrauch und wird so zubereitet, dass von einer durch den Arzt zu verschreibenden, als »Gift« aufzubewahrenden (stärkeren) Lösung (1:1000) 1' Theil mit 5' Theilen kalten Wassers gemischt wird.

§ 5. Bromdampf. Zur Herstellung desselben bedient man sich des FRANK'schen Bromkieselguhrs ✦ in den Apotheken und Droguerien käuflich. Man braucht per Cubikmeter des zu desinficirenden Raumes 5 Gramm Bromkieselguhr. Der zu desinficirende Raum muss auf 14—15 Grad R. erwärmt sein.

§ 6. Lüftung. Man öffnet Zimmerthür, Fenster und Ofenthür gleichzeitig.

§ 7. Heisse Wasserdämpfe. Die Desinfection mit heissem Wasserdampf wird in einer öffentlichen Desinfectionsanstalt ausgeführt. So lange eine derartige Anstalt nicht besteht, müssen nicht waschbare Bekleidungsgegenstände, wollene Decken und Betten dem Bromdampf (§ 5) ausgesetzt werden.

§ 8. Verbrennung. Die Verbrennung werthloser, noch zu bezeichnender Gegenstände (cfr. § 11 etc.) wird in Oefen oder Kochöfen vorgenommen. Bei angehäuften Mengen hat die Polizeibehörde über die Art und Weise der Ausführung der Verbrennung zu bestimmen.

II. Die Ausführung der Desinfection in belegten, in zu räumenden und in geräumten Krankenzimmern.

§ 9. Im Beginn der Krankheit ist darauf zu halten, dass ausser den in jedem Falle im Krankenzimmer verbleibenden, zuletzt vom Kranken getragenen Kleidern, nur die nothwendigen Gegenstände im Krankenzimmer belassen werden. Von den Kranken benutzte Wäsche und Geräthe dürfen von anderen nicht gebraucht werden, ohne desinficirt zu sein.

§ 10. Alle vom Kranken benutzten Wäschestücke und Bettüberzüge werden, ohne zuvor geschüttelt und ausgestäubt zu werden, innerhalb des Krankenzimmers in hier bereit stehende zur Hälfte mit Kaliseifenlauge gefüllte Behälter (§ 2) gelegt, in diesen aus dem Zimmer geschafft und zur Wäsche gegeben.

§ 11. Alle benutzten Verbandstücke werden verbrannt, Instrumente mit 5 % Carbollösung gereinigt.

§ 12. Alle Absonderungen der Kranken sind, soweit nicht für einzelne Krankheiten etwas Besonderes vorgeschrieben ist, in Gefässe aufzunehmen, die mit Kaliseifenlauge gefüllt sind, und sofort den Abtritten zu überliefern. Die Sitzbretter der Abtritte werden, wenn verunreinigt, mit Kalilauge abgewaschen.

§ 13. Gegen üble Gerüche im Krankenzimmer sind nicht Räucherungen und wohlriechende Substanzen, sondern reichliche Lüftung anzuwenden. Sehr zu empfehlen ist die Aufstellung von 20 Gramm Bromkieselguhr auf einem mit Wasser gefüllten Teller; über das Fläschchen mit Brom wird ein grösseres Glas gestellt.

§ 14. Speisen dürfen im Krankenzimmer nicht aufbewahrt werden, auch sollen die den Kranken pflegenden Personen im Krankenzimmer nicht essen.

Verfahren bei Räumung von Krankenzimmern.

1. Der Kranke selbst.

§ 15. Die Ueberführung eines Pocken-, Cholera- oder Flecktyphuskranken soll durch den polizeilichen Krankenwagen erfolgen, öffentliche Fuhrwerke sind nicht zu benutzen.

§ 16. Der genesende Kranke wird gebadet, oder durch Abwaschen mit Kaliseifenlauge gereinigt, mit lauem Wasser nachgewaschen und mit reiner Wäsche versehen. Seine Kleider werden nach § 7 desinficirt.

§ 17. Leichen von Ansteckungskranken werden thunlichst bald aus den Wohnungen entfernt. Sie sind:

A. Bei Pocken, Diphtherie, Cholera, Flecktyphus in mit Sublimatlösung (§ 4) getränkte Laken zu hüllen.

B. Bei den übrigen Krankheiten in mit Kaliseifenlauge getränkte Tücher zu legen.

Bleibt die Leiche länger als 24 Stunden im Hause, wird Brom nach § 13 angewandt.

2. Die Umgebung der Kranken.

§ 18. Die zuletzt getragenen waschbaren Kleidungsstücke, Leib- und Bettwäsche werden vor der Wäsche ohne sie zu schütteln und auszustäuben

A. Bei Pocken, Diphtherie, Cholera, Flecktyphus, Milzbrand, Rotz und Wuthkrankheit in Tücher, welche mit verdünnter Sublimatlösung getränkt sind, zu Bündeln eingebunden und in Kaliseifenlauge 12 Stunden gekocht.

B. Bei den übrigen Krankheiten in mit Kaliseifenlauge getränkte Tücher zugebündelt und gewaschen.

§ 19. Betten, Kissen, Matratzen, Polstermöbel, Decken, seidene Stoffe, Teppiche, Pelzwerk und nicht waschbare Kleidungsstücke werden nach § 7 (heisse Dämpfe) desinficirt. Die Inlage — Federn, Rosshaare — werden besonders desinficirt, werthloser Inhalt (Seegras, Häcksel) verbrannt.

Lederne und metallene Gegenstände sind mit Kaliseifenlauge zu reinigen.

3. Das geräumte Krankenzimmer.

§ 20. Fussböden, Wände (Tapeten), Decken, Fenster, Thüren, Möbeln und Geräthe werden:

A. Bei den Pocken, Scharlach, Diphtherie mit Tüchern, Schwämmen oder Bürsten, die mit verdünnter Sublimatlösung getränkt sind, abgerieben. Die scheuerbaren Flächen und Gegenstände werden mit Kaliseifenlösung abgeseift.

B. Bei den übrigen Krankheiten mit Kaliseifenlösung gereinigt.

§ 21. Nachdem so jeder Gegenstand und jede Fläche im Krankenzimmer besonders behandelt ist, wird bei dem strengen Desinfectionsverfahren noch Bromdampf nach § 5 angewandt. Die Gefässe mit Bromkieselguhr müssen an mehreren erhöhten Punkten aufgestellt werden, Thüren und Fenster werden geschlossen, die Schlüssellöcher mit in Petroleum getränktem Papier verstopft, metallene Flächen und Gegenstände mit Vaseline bestrichen zum Schutz gegen die Einwirkung der Bromdämpfe. Nach etwa 4—6 Stunden werden Thüren und Fenster geöffnet (Mund und Nase mit einem Tuche zuzuhalten). Der Geruch wird durch Sprengen mit Eau de Cologne resp. Benzin beseitigt.

III. Die Hauptpunkte der Desinfection bei den einzelnen Krankheiten.

§ 22. Bei den Pocken sind die Abschuppungen und Schörfe möglichst zu sammeln und zu verbrennen. Wäsche und Bettstücke in die mit Kaliseifenlauge zur Hälfte (§ 10) gefüllten Behälter zu stecken. Fleissige Lüftung. Die Leichen und Umgebungen der Kranken nach § 17. 18A und 19 zu behandeln.

§ 23. Bei Diphtherie (Croup) ist besonders auf die ausgehusteten Schleimmassen der Kranken zu achten. Die damit verunreinigte Wäsche, Bettstücken, Handtücher sind nach § 18A zu behandeln. Die Behandlung der Leichen, der Umgebung, des Krankenzimmers geschieht nach den §§ 17A, 18A, 19, 20A und 21. Der Urin Diphtheritiskranker ist in mit 5proc. Carbollösung zur Hälfte gefüllte Gefässe aufzunehmen.

§ 24. Cholera. Die Uebertragungsweise der Cholera geschieht durch die in den Stuhlentleerungen der Kranken enthaltenen Cholerabacillen. Die Entleerungen sind in mit verdünnter Sublimatlösung zur Hälfte gefüllte Behälter aufzunehmen, wenn möglich mit Torfmull bis zur Trockniss zu vermengen und zu verbrennen. Der Kranke darf Closets nicht benutzen, ist dies geschehen, muss der Sitz mit Sublimatlösung abgewaschen, das Closet selbst mit reichlichen Mengen verdünnter Sublimatlösung gespült werden.

Die beschmutzte Wäsche, die Umgebung des Kranken, die Leichen sind nach §§ 17A, 18A, 19, 20A und 21 zu behandeln.

§ 25. Der Rückfall- und Flecktyphus ist vom Kranken auf Gesunde übertragbar. Besonders beim Flecktyphus ist viel zu lüften und im Krankenzimmer Brom nach § 13 zu erzeugen. Entleerung, Wäsche, Leichen und Umgebung sind nach §§ 17A, 18A, 19, 20A und 21 zu behandeln.

Bei Unterleibstyphus ist nach B §§ 17, 18, 20 und § 21 zu verfahren. Die Stuhlgänge sind in mit 5proc. Carbollösung resp. verdünnter Sublimatlösung zur Hälfte gefüllte Gefässe aufzunehmen. Closets darf der Kranke nicht benutzen, event. ist das benutzte Closet nach § 24 zu reinigen.

§ 26. Bei Scharlach sind die Abschuppungen der Kranken zu sammeln und zu verbrennen. Der Kranke ist in der Abschuppungsperiode täglich mit verdünnter Kaliseifenlösung zu waschen. Der Urin ist in mit 5proc. Carbollösung zur Hälfte gefüllte Gefässe aufzunehmen.

Die Behandlung der Leichen und der Umgebung geschieht nach B der §§ 17, 18, 19 und 20.

§ 27. Masern und Rötheln sind nach B der §§ 17, 18 und 20 zu behandeln.

§ 28. Ruhr. Die benutzte resp. verunreinigte Wäsche ist schnell nach § 10 in mit Kaliseifenlösung gefüllte Behälter aufzunehmen; Bettstroh ist oft zu verbrennen und zu erneuern. Die Entleerungen in mit 5proc. Carbollösung zur Hälfte gefüllte Gefässe aufzunehmen. Closets nach § 24 zu reinigen, wenn sie, was nicht geschehen soll, benutzt sind. Die übrige Desinfection nach B der §§ 17, 18 und 20.

§ 29. Milzbrand und Rotz. Besondere Sorgfalt ist auf Verbandstoffe und Instrumente zu verwenden (§ 11). Die Leichen nach § 17A, die der Umgebung nach B §§ 17, 18 und 20. Wuthkrankeit. Die von einem an Wuthkrankheit Verstorbenen benutzte Wäsche etc. ist nach A §§ 18 und 19 zu desinficiren. Die Reinigung der Umgebung nach B § 20.

§ 30. Soll bei Stickhusten, ansteckenden Lungenentzündungen und Schwindsucht eine Desinfection erfolgen, so sind diejenigen Gegenstände besonders sorgfältig nach § 18B zu behandeln, auf die Lungenauswurf der Kranken gelangt ist. Die Lüftung wird durch

Brom nach § 13 unterstützt. Der Auswurf von Schwindsüchtigen ist in mit 5proc. Carbollösung zur Hälfte gefüllte Gläser resp. Speinäpfe aufzufangen, mit Torfmull reichlich zu mengen und event. zu verbrennen.

Bei contagiösen Augenentzündungen sind Verbandstoffe, Waschschüsselu, Schwämme Handtücher, Taschentücher nach §§ 10 und 11 zu behandeln.

§ 31. Ausser den zur Verhinderung von Verschleppungen der Wochenbettkrankheiten von einer Wöchnerin zur andern, soweit sie durch Aerzte und Hebammen zu Stande kommen, bestehenden besonderen Vorschriften wird für die Desinfection der gebrauchten Verbandstoffe und Instrumente nach § 11, der Wäsche und Bettstücke nach § 10, der Leichen und Umgebung nach §§ 17 und 18B verfahren.

§ 32. Bei allen Wundkrankheiten (*Erysipelas*, Brand) ist die Absonderung der Erkrankten angezeigt, Verbandstücke und Instrumente sind nach § 11 zu behandeln, alle gebrauchten Utensilien mit 5proc. Carbolsäure zu reinigen.

§ 33. Jeder geprüfte Heildiener etc. ist verpflichtet, die Desinfection genau nach der vorstehenden Anweisung auszuführen.

Jedem Arzte ist es freigestellt, ein von ihm angeordnetes Desinfectionsverfahren ausführen zu lassen.

C. ENGLER.

Destillation.*) Erhitzt man eine flüssige Substanz, welche flüchtige Körper enthält, in einer Retorte, so entwickeln sich Dämpfe, die sich in dem Halse derselben zu Tropfen condensiren. Man nennt diese Operation, die in einer Ueberführung aus dem flüssigen in den gasförmigen und aus diesem wieder in den flüssigen Zustand besteht, eine nasse Destillation. Das flüssige Condensationsprodukt, das Destillat, kann dann eventuell sich zu einem festen Körper verdichten. Schlagen sich die Dämpfe gleich in fester Form nieder, so spricht man von einer Sublimation.

Bei bestimmten Processen, so bei der Darstellung von Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure kann es vorkommen, dass zunächst nur eine bestimmte Menge des flüchtigen Körpers vorhanden ist, dieser sich aber fortwährend neu bildet, sobald er durch die Destillation entfernt wird.

Eine besondere Form der Destillation ist die trockene; hier werden feste Körper erhitzt, die sich dadurch zersetzen. Die resultirenden Produkte stehen dabei in der Regel in keinem einfachen Zusammenhang mit dem Ausgangskörper. Trockene Destillationen führt man z. B. aus, wenn man durch Erhitzen von Rohrzucker Caramel und Wasser herstellt oder aus Akonitsäure Itakonsäure gewinnt u. a. m. Hierbei kann man auch dem zu erhitzenden Körper noch weitere Substanzen zusetzen, so bei der Darstellung von Ketonen.

Die Destillation und Sublimation war schon im Alterthume bekannt und wurde besonders von den Arabern benutzt, um aromatische Wässer, Rosenwasser etc. zu gewinnen.**)

*) 1) H. KOPP, Beiträge der Geschichte der Chemie, Stück I, pag. 217. 1869. 2). E. WIEDEMANN, Z. S. der deutschen Morgenländischen Gesellschaft 32, pag. 575. 1878 3) ROSCOE-SCHORLEMMER, Lehrbuch d. Chemie 3, pag. 130. 4) KONOWALOW, Chem. Ber. 17, pag. 1531—39. 1884. 5) WÜRTZ, LIEB. Ann. 93, pag. 108. 1855. 6) G. GLINSKY, LIEB. Ann. 175, pag. 381. 1875. 7) LINNEMANN, Ann. Chim. Phys. [3] 42, pag. 131. 1854; LIEB. Ann. 160, pag. 195. 1871. 8) LEBEL und HENNINGER, A. WÜRTZ, Diction. de Chimie, Suppl. 5, pag. 664. 9) HEMPEL, Z. S. für analyt. Chem. 20, pag. 502. 1881. 10) H. KREIS, LIEB. Ann. 224, pag. 259. 1884.

**) Die Geschichte der Destillation ist sehr ausführlich behandelt worden von H. KOPP (1). Einige Beiträge zu der Geschichte derselben bei den Arabern hat auch E. WIEDEMANN (2) geliefert. Eine Abbildung der Anordnung zur Destillation von Rosenwasser bei den alten Arabern findet sich Kosmographie von Schems Eddin ed Dimeschki (ed. Mehren, arabischer Text, Bogen 24, deutsche Uebersetzungen von demselben, pag. 264).

Der Apparat, welcher zur Destillation dient, setzt sich aus 3 Thln. zusammen, dem Gefäss, in welchem die Flüssigkeit erhitzt wird (die Cucurbita der Alten), dem Theile, in dem sich die Flüssigkeit condensirt, dem Kühlapparat und dem Recipienten oder der Vorlage, in der sich die verdichteten Dämpfe ansammeln. Bei Destillationen im Kleinen verwendet man Retorten, Kolben etc., im Grossen Kessel, auf welche ein Metallhelm (der Alembik) aufgesetzt wird, der die Dämpfe zu den Kühlapparaten führt. (Die Anordnung, wie sie früher benutzt wurde, giebt Fig. 70.) Als Kühlapparat wird jetzt meist der LIEBIG'sche Kühler angewendet (Fig. 71). *a* ist ein weites Glasrohr, in dem ein engeres *b* mittelst Korken wasserdicht eingesetzt ist. Durch die Oeffnung *A* führt man einen Strom kalten Wassers zu, das bei *B* wieder abfliesst. Statt aus Glas kann man den Kühler natürlich auch aus Metall her-

(Ch. 70).

(Ch. 71.)

stellen. Das Ende *c* des Rohres *b* wird mit dem Destillationsgefäss verbunden, über das Ende *d* dagegen die Vorlage geschoben. Bei leicht condensirbaren Dämpfen lässt man wohl auch den Kühler fort und hält nur die Vorlage durch einen daraufgeleiteten Wasserstrom kalt.

Handelt es sich um Destillation im Grossen, so ersetzt man den geradlinigen Kühler durch ein metallenes Schlangenrohr, das sich in einem Bade von kaltem Wasser befindet.

Zur Herstellung von pharmaceutischen Präparaten übergiesst man Pflanzentheile etc., die flüchtige, aromatische Körper enthalten, mit Wasser oder Alkohol und destillirt dasselbe, oder wie man auch sagt, zieht dasselbe von ihnen ab; man erhält so bei Anwendung von Wasser die »destillirten Wasser«, sonst die verschiedenen Spiritusse. Soll Wasser oder Spiritus möglichst mit flüchtigen Körpern gesättigt werden, so destillirt man mehrfach dieselbe Flüssigkeit von immer neuen Pflanzentheilen ab; man nennt dies »Cohobiren«.

Um die Destillationen zu erleichtern und vor Allem, um dieselben bei Körpern, die sich bei ihrem Siedepunkte unter Atmosphärendruck zersetzen,

überhaupt zu ermöglichen, destillirt man im Vacuum. Dazu verbindet man Retorte, Kühlapparat und Vorlage luftdicht mit einander, und führt ausserdem von letzterer noch ein Rohr zu einer Luftpumpe, am besten einer Wasserstrahlpumpe. Besondere Vorrichtungen dienen dazu, den Druck stets constant zu erhalten. In anderen Fällen leitet man durch die zu destillirende Flüssigkeit überhitzte oder auch gewöhnliche Wasserdämpfe, die dann den Dampf derselben mit sich fortführen. Das Wasser wird durch besondere Operationen wieder entfernt; die gewöhnliche Anordnung zeigt die Fig. 72. *a* ist das Zuleitungsrohr für den Dampf.

(Ch. 72.) (Ch. 73).

Eine sehr häufig vorkommende Operation ist die fractionirte Destillation. Dieselbe dient dazu, die verschiedenen in einem Gemisch enthaltenen flüchtigen Substanzen zu trennen. Man benutzt dazu die sogen. Fractionirkölbchen (Fig. 73). Die Flüssigkeit wird in dem Kölbchen erhitzt und man fängt die Portionen, welche zwischen verschiedenen an dem Thermometer abgelesenen Temperaturen übergehen, in gesonderten Vorlagen auf und unterwirft dann diese von Neuem einer solchen fractionirten Destillation.*) Die bei der niedrigsten Temperatur übergehende Flüssigkeit enthält am meisten von der niedrigst siedenden, am wenigsten von der höchstsiedenden. Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt an der ersteren immer mehr ab und der an der zweiten immer mehr zu.

Eine vollkommene Trennung ist indess in dieser Weise fast niemals zu erzielen, indem stets Gemische überdestilliren. In welcher Weise dies geschieht, mögen z. B. die folgenden für 200 Grm. eines Gemisches aus gleichen Theilen Methylalkohol (Siedep. 78·3°) und Amylalkohol (Siedep. 132·0°) erhaltenen Werthe zeigen (3). Es gehen über zwischen:

	80—90°	90—100°	100—110°	110—120°
Gewicht d. Fract. in Grm.	47	45	25	14
Aethylalkohol	88·1	82·0	61·5	52·1
Amylalkohol	11·9	18·0	38·5	47·9

	120—130°	130—131°	131—132°
Gewicht d. Fract. in Grm.	18	11	36
Aethylalkohol	18·4	4·5	0·2
Amylalkohol	81·6	95·5	98·5.

Das gleichzeitige Ueberdestilliren der beiden im Gemisch enthaltenen Flüssigkeiten und nicht nur der flüchtigeren beruht darauf, dass der Raum über einem solchen Gemisch Dämpfe beider Körper in einer ihren Dampfspannungen, wenn sie allein vorhanden sind, mehr oder weniger entsprechenden Menge enthält. Auf die hier geltenden Regelmässigkeiten und Beziehungen werden wir in dem Artikel »Lösungen« genauer zurückkommen, wo wir die Frage nach den Siedepunkten von Gemischen zu behandeln haben.

*) Um auch bei der Destillation im Vacuum die bei den verschiedenen Temperaturen übergehenden Partien auffangen zu können, hat KONOWALOW (4) Vorrichtungen angegeben.

Zur Ausführung der fractionirten Destillation sind noch besondere Vorrichtungen vorgeschlagen worden. WÜRTZ (5) setzt in den Kork auf dem Destillationskolben ein vertikales Rohr ein, dasselbe ist an zwei übereinander liegenden Stellen zu Kugeln aufgeblasen. Oberhalb der oberen zweigt sich das Rohr zum Kühler ab. Von oben steckt man durch das vertikale Rohr ein Thermometer. In dem Rohre zwischen den beiden Kugeln verdichtet sich die leichter condensirbare Flüssigkeit und fliesst wieder in den Kolben zurück, bis der grösste Theil der flüchtigeren verdampft ist.

Andere Apparate haben GLINSKY (6), LINNEMANN (7) (Fig. 74), LEBEL und HENNINGER (8), HEMPEL (9) u. A. angegeben.

Die vertikale Röhre wird in den Kork des Kolbens eingesetzt, in derselben befinden sich kleine Platinnäpfe, in denen sich die weniger flüchtige Flüssigkeit condensirt und wieder zurückfliesst. Um die bei der Anwendung des Apparates (Fig. 74) leicht eintretende Störung im Gange der Destillation zu vermeiden, bringt man die Steigröhren *a* und *b* (Fig. 75) an, durch die die sich condensirende Flüssigkeit abfliesst. In die Einschnürungen unter den beiden Kugeln befestigt man gleichfalls Platinnetze.

Den Apparat von HEMPEL giebt die Zeichnung (Fig. 76) wieder. Das Schwarzschattirte sind Glasperlen. Die ganze Vorrichtung wird in den Hals des Destillir-Kolbens aufgesetzt.

(Ch. 75.)

(Ch. 76).

Vergleichende Versuche (10) über die Wirksamkeit der verschiedenen Apparate zur fractionirten Destillation haben ergeben, dass für Substanzen unter 100° sich die Methode von HEMPEL (Fig. 76) am besten bewährt, für solche über 300° lässt sich der HEMPEL'sche Apparat nicht verwenden. Es ist indess zweckmässiger einen Kolben mit Kugelaufsatz zu benutzen, als den Hals des Kolbens zu verlängern. Eine Vermehrung der Kugeln bei dem WÜRTZ'schen Apparat über zwei ist ohne Nutzen.

(Ch. 74.)

Viel wirkungsvoller als diese Apparate sind die in der Technik gebräuchlichen, wie solche namentlich zur Rectification des Alkohols und in der Theerdestillation gebraucht werden. Ein solcher findet sich abgebildet in dem Artikel Alkoholfabrikation Bd. I, pag. 455. Ueber die in der Theerdestillation üblichen Apparate vergl. z. B. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers.

E. WIEDEMANN.

Diazoverbindungen.*) Man bezeichnet mit diesem Namen alle Verbindungen, welche die (in den »Azoverbindungen« an zwei Kohlenstoffatome gebundene) zwei-

*) 1) GRIESS, Ann. 106, pag. 123. 2) Ders., Ann. 113, pag. 201. 3) Ders., Ann. Suppl. I, pag. 100. 4) Ders., Ann. 121, pag. 257. 5) Ders., Ann. 137, pag. 39. 6) WURTZ, Répert. de chimie pure I, pag. 338. 7) ERLENMEYER, Zeitschr. Chem. 1861, pag. 176. 8) Ders., Ebend. 1863, pag. 678. 9) BUTLEROW, Ebend. 1863, pag. 511. 10) GRIESS, Ann. 131, pag. 98. 11) Ders., Ber. 1874, pag. 1618. 12) KEKULÉ, Lehrb. II, pag. 717. 13) BLOMSTRAND, Chem. der Jetztzeit, pag. 272 u. Ber. 1875, pag. 51. 14) STRECKER, Ber. 1871, pag. 784. 15) ERLENMEYER, Ber. 1874, pag. 1110. 16) E. FISCHER, Ber. 1875, pag. 1641. 17) ERLENMEYER, Ber. 1883, pag. 1457. 18) LADENBURG, Ber. 1875, pag. 1212. 19) WROBLEWSKY, Ber. 1870, pag. 98. 20) v. RICHTER, Ber. 1875, pag. 1428. 21) HÜBNER u. MAJERT, Ber. 1873, pag. 794. 22) NEVILE u. WINTHER, Ber. 1880, pag. 964. 23) LENZ, Ber. 1879, pag. 580. 24) SCHMITT u. v. GEHREN, Journ. pr. Chem. [2] 1, pag. 394. 25) PATERNO, Gazz. chim. 1881, pag. 90. 26) PATERNO u. OLIVERI, Ebend. 1882, pag. 85. 27) V. MEYER u. AMBÜHL, Ber. 1875, pag. 1074. 28) LIEBERMANN u. SCHEIDING, Ber. 1875, pag. 1108. 29) E. u. O. FISCHER, Ber. 1876, pag. 899. 30) H. SALKOWSKI, Ber. 1874, pag. 1008. 31) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 147. 32) Ders., Ber. 1874, pag. 1061. 33) WIESINGER, Ber. 1877, pag. 1715. 34) MÜLLER u. WIESINGER, Ber. 1879, pag. 1348. 35) KÖNIGS, Ber. 1877, pag. 1531. 36) SCHMITT u. GLUTZ, Ber. 1869, pag. 51. 37) STRECKER u. RÖMER, Ber. 1871, pag. 784. 38) E. FISCHER, Ber. 1875, pag. 589. 39) KEKULÉ u. LEVERKUS, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 693. 40) ARMSTRONG, Ber. 1873, pag. 663. 41) HOFFMEISTER, Ber. 1870, pag. 747. 42) KEKULÉ u. HIDEGH, Ber. 1870, pag. 233. 43) KEKULÉ, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 689. 44) LADENBURG, Ber. 1876, pag. 219. 45) GRIESS, Ber. 1882, pag. 1878. 46) GRIESS u. CARO, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 278. 47) GRIESS, Ber. 1876, pag. 627. 48) E. FISCHER, Ann. 199, pag. 281. 49) CURTIUS, Ber. 1883, pag. 2230. 50) Ders., Ber. 1884, pag. 953. 51) GRIESS, Ber. 1869, pag. 436. 52) HOFMANN u. GEYGER, Ber. 1872, pag. 475. 53) NÖLTING u. WITT, Ber. 1884, pag. 77. 54) CARO u. GRIESS, Bull. soc. chim. [2] 7, pag. 270. 55) GABRIEL, Ber. 1879, pag. 1637. 56) GRIESS, Ber. 1879, pag. 2119. 57) BAEYER u. JÄGER, Ber. 1875, pag. 893. 58) E. FISCHER, Ann. 190, pag. 73. 59) Ders., Ann. 199, pag. 304. 60) FRANKLAND, Chem. soc. Journ. 37, pag. 752. 61) GRIESS, Ber. 1876, pag. 132. 62) GRAEBE u. MANN, Ber. 1882, pag. 1683. 63) KEKULÉ, Lehrb. II, pag. 720. 64) GRIESS, Chem. soc. J. [2] 5, pag. 66; Jahresber. 1866, pag. 451. 65) WURSTER, Ann. 176, pag. 173. 66) SILBERSTEIN, Journ. pr. Chem. [2] 27, pag. 98. 67) STRECKER u. RÖMER, Ber. 1871, pag. 784. 68) LIMPRICHT, Ber. 1877, pag. 1534. 69) SCHMITT, Ann. 120, pag. 129. 70) LAAR, Journ. pr. Chem. [2] 20, pag. 263. 71) PENZOLDT u. E. FISCHER, Ber. 1883, pag. 657. 72) LIMPRICHT u. BERNDSEN, Ann. 177, pag. 82. 73) GRIESS, Ber. 1882, pag. 2183. 74) BORNS, Ann. 187, pag. 371. 75) SPIEGELBERG, Ann. 197, pag. 291. 76) DREBES, Ber. 1876, pag 552. 77) ZANDER, Ann. 198, pag. 1. 78) HEINZELMANN, Ann. 188, pag. 157; 190, pag. 222. 79) LIMPRICHT, Ber. 1875, pag. 289. 80) HAYDUCK, Ann. 172, pag. 204; 174, pag. 343. 81) JENSSEN, Ann. 172, pag. 230. 82) ASCHER, Ann. 161, pag. 5. 83) WECKWARTH, Ann. 172, pag. 191. 84) PECHMANN, Ann. 173, pag. 195. 85) PAGEL, Ann. 176, pag. 291. 86) SCHÄFER, Ann. 174, pag. 357. 87) LANGFURTH, Ann. 191, pag. 176. 88) BERNDSEN, Ann. 191, pag. 183. 89) BÄSSMANN, Ann. 191, pag. 229. 90) LIEBERMANN, Ber. 1874, pag. 247. 91) HOFMANN, Ber. 1874, pag. 966. 92) GRIESS, Ber. 1877, pag. 389. 93) WITT, Ber. 1877, pag. 1309. 94) LUNGE, Ber. 1878, pag. 1641. 95) GIRARD u. PABST, Bull. soc. chim. [2] 30, pag. 533. 96) E. FISCHER, Ber. 1877, pag. 1336. 97) KEKULÉ, Lehrb. II, pag. 726. 98) MARTIUS, Journ. pr. Chem. 98, pag. 94. 99) GRIESS, Ber. 1883, pag. 2035. 100) SARAUW, Ber. 1881, pag. 2442. 101) V. MEYER, Ber. 1881, pag. 2447. 102) E. FISCHER, Ber. 1884. pag. 641. 103) BAEYER u. JÄGER, Ber. 1875, pag. 148. 104) NIETZKI, Ber. 1877, pag. 662. 105) CLÈVE, Bull. soc. chim. [2] 24, pag. 506. 106) Ders., Ebend. [2] 26, pag. 241. 107) MARTIUS, Journ. pr. Chem. 97, pag. 264. 108) BAEYER u. JÄGER, Ber. 1875, pag. 893. 109) E. u. O. FISCHER, Ann. 194, pag. 242. 110) CARO u. WANKLYN, Proc. R. Soc. 15, pag. 210. 111) LADENBURG, Ber. 1884, pag. 147. 112) WESELSKY, Ber. 1875, pag. 98. 113) JÄGER, Ber. 1875, pag. 894. 114) WESELSKY u. SCHULER, Ber. 1876, pag. 1159. 115) KÖRNER, Bull. de l'acad. R. de Belgique [2] 24, pag. 166. 116) SCHMITT, Ber. 1868,

werthige Gruppe $N_2(-N=N-)$ in der Weise enthalten, dass dieselbe nur durch eine Affinität direkt an ein Kohlenstoffatom, durch die andere an ein Atom irgend eines andern Elementes gebunden ist.

In weitaus den meisten bekannten Diazoverbindungen gehört das mit der Diazogruppe N_2 verbundene Kohlenstoffatom einem Benzolring an, d h. man kennt bisher hauptsächlich Diazoverbindungen der aromatischen Reihe.

Diese bilden sich allgemein durch eine Reaction, welche in der Fettreihe nicht in analoger Weise zu Diazoverbindungen führt, nämlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Amidoverbindungen. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf nicht aromatische Amidoverbindungen wird die Amidogruppe unter Entwicklung von Stickstoff direkt durch Hydroxyl ersetzt:

$$\underset{\text{Aethylamin}}{C_2H_5\cdot NH_2} + NO_2H = \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5\cdot OH} + N_2 + 2H_2O$$

Wirkt dagegen die salpetrige Säure in der Kälte auf aromatische Amidoverbindungen ein, welche die Amidogruppe unmittelbar am Benzolring enthalten, so entwickelt sich kein Stickstoff, und es bilden sich zunächst Diazoverbindungen:

$$\underset{\text{Salpeters. Anilin}}{C_6H_5\cdot NH_2\cdot NO_3H} + NO_2H = \underset{\text{Salpeters. Diazobenzol.}}{C_6H_5\cdot N_2\cdot NO_3} + 2H_2O$$

Erst beim Erhitzen mit Wasser gehen diese Diazoverbindungen unter Freiwerden des Stickstoffs in die Hydroxylderivate über:

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C_6H_5\cdot N_2\cdot NO_3} + H_2O = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5\cdot OH} + N_2 + NO_3H$$

pag. 67. 117) H. SALKOWSKI, Ber. 1874, pag. 1008. 118) HANTZSCH, Journ. pr. Chem. [2] 22, pag. 460. 119) SCHMITT u. GLUTZ, Ber. 1869, pag. 51. 120) GRIESS, Proc. R. Soc. III. 1864, pag. 716. 121) BÖHMER, Journ. pr. Chem. [2] 24, pag. 449. 122) O. EMMERLING u. OPPENHEIM, Ber. 1876, pag. 1094. 123) WAGNER, Ber. 1874, pag. 1269. 124) SCHIFF, Ber. 1875, pag. 1500. 125) ANDRESEN, Journ. pr. Chem. [2] 23, pag. 167. 126) BENNEWITZ, Ebend. [2] 8, pag. 50. 127) MÖHLAU u. OEHMICHEN, Ebend. [2] 24, pag. 476. 128) MICHAELIS u. BENZINGER, Ber. 1876, pag. 513. 129) WESELSKYR, Ber. 1871, pag. 613. 130) BENEDIKT u. HÜBL, Monatsh. Chem. 2, pag. 323. 131) BÖTTGER u. PETERSEN, Ann. 166, pag. 147. 132) GRIESS, Ber. 1876, pag. 1653. 133) KEKULÉ, Lehrb. III, pag. 644. 134) GRIESS, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 462. 135) Ders., Ann. 117, pag. 1. 136) Ders., Ann. 135, pag. 121. 137) WIESINGER, Ber. 1879, pag. 1349. 138) GRIESS, Ann. 120, pag. 125. 139) Ders., Journ. pr. Chem. [2] 1, pag. 102. 140) Ders., Zeitschr. Chem. 1862, pag. 97. 141) Ders., Ber. 1868, pag. 190. 142) Ders., Ber. 1869, pag. 369. 143) BEILSTEIN u. GEITNER, Ann. 138, pag. 8. 144) GRIESS, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 462. 145) Ders., Ebend. 1867, pag. 164. 146) H. SALKOWSKI, Ann. 173, pag. 63. 147) BEILSTEIN u. KELLNER, Ann. 128, pag. 176. 148) GRIESS, Ann. 113, pag. 334. 149) CUNZE u. HÜBNER, Ann. 135, pag. 107. 150) WILBRAND u. BEILSTEIN, Ann. 128, pag. 269. 151) GRIESS, Ber. 1872 pag. 200; Journ. pr. Chem. [2] 5, pag. 238. 152) Ders., Ann. 154, pag. 334. 153) H. SALKOWSKI, Ann. 163, pag. 16. 154) WESELSKY u. BENEDIKT, Monatsh. Chem. 1 (1881), pag. 886. 155) GRIESS, Ber. 1881, pag. 2032. 156) TIEMANN u. LUDWIG, Ber. 1882, pag. 2043. 157) SARAUW, Ber. 1882, pag. 43. 158) SANDMEYER, Ber. 1884, pag. 1633. 159) GRIESS, Ber. 1884, pag. 603. 160) NIETZKI, Ber. 1879, pag. 2236. 161) Ders., Ber. 1884, pag. 1350. 162) C. GRAEBE Ber. 1884, pag. 1178. 163) LIEBERMANN u. KOSTANECKI, Ber. 1884, pag. 876. 164) GRIESS, Ber. 1882, pag. 2190. 165) Ders., Ber. 1884, pag. 338. 166) NÖLTING u. KOHN, Ber. 1884, pag. 351. 167) B. BEYER, Journ. pr. Chem. [2] 25, pag. 465. 168) GABRIEL u. STEUDEMANN, Ber. 1882, pag. 842. 169) GABRIEL, Ber. 1882, pag. 2291. 170) E. FISCHER, Ber. 1881, pag. 478. 171) GABRIEL u. HERZBERG, Ber. 1883, pag. 2036. 172) GABRIEL u. MEYER, Ber. 1881, pag. 2332. 173) SCHMITT, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 321. 174) GOLDBERG, Journ. pr. Chem. [2] 19, pag. 359. 175) E. FISCHER, Ber. 1875, pag. 1005. 176) Ders., Ann. 190, pag. 67. 177) KEKULÉ, Lehrb. II, pag. 722. 178) Ders., Ebend., pag. 739. 179) HOFMANN, Ann. 115, pag. 249. 180) RUDOLPH, Ber. 1879, pag. 1295. 181) GRIESS, Ber. 1877, pag. 525. 182) HALLER, Ber. 1884, pag. 1887.

Die Endprodukte entsprechen dann also denjenigen, welche in der Fettreihe auch schon in der Kälte direkt erhalten werden. Man hat diese thatsächliche Analogie bereits gekannt, z. B. Phenol aus Anilin, Oxybenzoesäure aus Amidobenzoesäure dargestellt, bevor die dabei als leicht zersetzliche Zwischenglieder auftretenden Diazoverbindungen beobachtet wurden.

Die Entdeckung und die nähere Kenntniss der Diazoverbindungen verdanken wir den ausgezeichneten Arbeiten von GRIESS, der zuerst 1858 die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidonitrophenole (1), dann in den folgenden Jahren die Einwirkung derselben auf Amidobenzoesäure, auf Anilin, auf Substitutionsprodukte und Homologe des Anilins (2—5) eingehend untersuchte.

Die Bildung der Diazoverbindungen geschieht nur aus den primären Anilinen. Aus den sekundären entstehen durch salpetrige Säure die Nitrosamine:

$$\underset{\text{Methylanilin}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3} + NO_2H = \underset{\text{Methylphenylnitrosamin.}}{C_6H_5\cdot N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NO \end{matrix}} + H_2O$$

Die tertiären Aniline liefern Nitrosoverbindungen, welche die NO-Gruppe am Benzolkern enthalten:

$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5\cdot N(CH_3)_2} + NO_2H = \underset{\text{Nitrosodimethylanilin.}}{C_6H_4(NO)\cdot N(CH_3)_2} + H_2O$$

Es gelingt im Allgemeinen nicht, durch Behandlung mehrfach amidirter Benzolderivate mit salpetriger Säure mehr als eine Diazogruppe an einen und denselben Benzolring zu ketten. Aus den Orthodiaminen entstehen bei jener Behandlung die »Azimidoverbindungen«, in welchen zwei benachbarte Benzol-Wasserstoffatome durch die Gruppe $\begin{matrix} -N\diagdown \\ \mid \quad NH \\ -N\diagup \end{matrix}$ vertreten sind:

$$\underset{\text{Orthophenylendiamin}}{C_6H_4\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{2}{N}H_2} + NO_2H = \underset{\text{Azimidobenzol.}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \mid \\ \diagdown N \diagup \end{matrix}NH} + 2H_2O \quad (44, 45)$$

$$\underset{\text{Orthodiamidobenzoesäuren}}{C_6H_3(CO_2H)\overset{1}{N}H_2\cdot \overset{2}{N}H_2} + NO_2H = \underset{\text{Azimidobenzoesäuren.}}{C_6H_3(CO_2H)\begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \mid \\ \diagdown N \diagup \end{matrix}NH} + 2H_2O \quad (151, 159)$$

Aus den Metadiaminen werden durch salpetrige Säure braun gefärbte Triamidoazoverbindungen gebildet:

$$\underset{\text{Metaphenylendiamin}}{2C_6H_4\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{3}{N}H_2} + NO_2H = \underset{\text{Triamidoazobenzol.}}{NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)_2} + 2H_2O \quad (46, 44)$$

Bei der Einwirkung endlich der salpetrigen Säure auf Paradiamidoverbindungen wird zunächst nur eine Amidogruppe angegriffen, so dass amidirte Diazoverbindungen entstehen (159, vergl. 160, 111, 161):

$$\underset{\text{Salzs. Paraphenylendiamin}}{C_6H_4\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{4}{N}H_2\cdot 2HCl} + NO_2H = \underset{\text{Salzs. Amidodiazobenzol.}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2\cdot HCl \\ \diagdown N:NCl \end{matrix}} + 2H_2O$$

Nur bei den Paradiaminen resultiren also Produkte, welche noch zu den eigentlichen Diazoverbindungen gehören. Diese amidirten Diazokörper werden aber durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure nicht etwa in Didiazoverbindungen, wie $C_6H_4\begin{matrix} \diagup N:NCl \\ \diagdown N:NCl \end{matrix}$, übergeführt, sondern in complicirterer Weise zu gefärbten Verbindungen zersetzt.

Eine Einführung von zwei Diazogruppen in einen Benzolring gelingt dagegen bei den Diamidodisulfonsäuren. Diamidobenzoldisulfonsäure, $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2$, liefert mit salpetriger Säure das Benzoldisulfondiazid, $\begin{matrix} \diagup N:N \diagdown \\ \diagdown SO_3 \diagup \end{matrix}C_6H_2\begin{matrix} \diagup N:N \diagdown \\ \diagdown SO_3 \diagup \end{matrix}$ (79).

Constitution der Diazoverbindungen. Indem GRIESS die empirischen Formeln der Diazophenole mit denjenigen der Phenole selber verglich und fand, dass z. B. sein Diazonitrophenol Nitrophenol sei, »welches zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff substituirt« enthalte, dass man ferner »die zwei Stickstoffatome geradezu durch zwei Wasserstoffatome substituiren und so die betreffenden Phenole regeneriren« könne, gelangte er anfänglich zu der Ansicht, dass der Stickstoff in den Diazoverbindungen als einwerthiges Element fungire (2). WURTZ (6), ERLENMEYER (7, 8), BUTLEROW (9) machten darauf aufmerksam, dass zwei mit einander verbundene Atome des dreiwerthigen Stickstoffs eine zweiwerthige Gruppe $-N=N-$ bilden könnten, deren Annahme in den Diazoverbindungen dann auch von GRIESS für richtiger gehalten wurde (10).

Die Frage, ob die Gruppe N_2 durch einfache oder doppelte Bindung mit dem Benzolring verbunden sei, ob sie also in dem Benzolrest ein oder zwei Wasserstoffatome vertrete, ist dann vielfach discutirt und in verschiedener Weise beantwortet worden. So lange man das im freien Zustande höchst unbeständige Diazobenzol für $C_6H_4N_2$ und nicht, wie jetzt, für $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$ hielt, musste man es, wenn nicht freie Affinitäten angenommen werden sollten, als ein Diderivat des Benzols, als $C_6H_4 \langle {N \atop N} \rangle$ (mit $N \| N$) betrachten. Diese Auffassung machte sich GRIESS zu eigen und schrieb z. B. die Formel des salpetersauren Diazobenzols, $C_6H_4 \langle {N \atop N} \rangle + NO_3H$, oder später $C_6H_4 : N : \overset{v}{N} + NO_3H$. KEKULÉ war der Erste, welcher die Ansicht verfocht, dass die Gruppe N_2 nur mit einer Affinität dem Benzolring anhänge (12), dass demgemäss z. B. dem salpetersauren Diazobenzol die Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NO_3$, und dem freien Diazobenzol wahrscheinlich die Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$ zukomme.

Völlig ausser Zweifel gestellt wurde später die nur einmalige Bindung durch die Entdeckung solcher Diazoverbindungen, in welchen ausser der Gruppe N_2 noch fünf andere Substituenten am Benzolring vorhanden sind, wie in der Tetrabromdiazobenzolsulfonsäure, $C_6Br_4 \langle {N : N \atop SO_3} \rangle$, der Dibromnitrodiazotoluolsulfonsäure, $CH_3 \cdot C_6Br_2(NO_2) \langle {N : N \atop SO_3} \rangle$, dem Tetrabromdiazotoluolperbromid, $CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot N : NBr \cdot Br_2$.

Was die Constitution der Gruppe N_2 selber betrifft, so steht der KEKULÉ'schen Auffassung, nach welcher in der Combination $-N=N-$ beide Stickstoffatome als dreiwerthig fungiren, eine andere gegenüber, nach welcher das eine Stickstoffatom fünfwerthig auftritt. Nach BLOMSTRAND (13), der sie zuerst vertrat, sind auch STRECKER (14) und ERLENMEYER (15) zu dieser Auffassung gelangt, welche z. B. dem salpetersauren Diazobenzol die Formel $C_6H_5 \cdot \overset{v}{N} \langle {\equiv N \atop ONO_2}$, der freien Base selber die Formel $C_6H_5 \cdot \overset{v}{N} \langle {\equiv N \atop OH}$ beilegt.

Die Bildung des salpetersauren Diazobenzols aus salpetersaurem Anilin gestaltet sich nach dieser Ansicht zu einer einfachen Substitution von drei Wasserstoffatomen durch ein Stickstoffatom:

$$C_6H_5 \cdot \overset{v}{N} \langle {\equiv H_3 \atop ONO_2} + NO_2H = C_6H_5 \cdot \overset{v}{N} \langle {\equiv N \atop ONO_2} + 2H_2O,$$

und die Fähigkeit des Diazobenzols u. s. w. mit Säureresten Salze zu bilden findet hier in seiner Natur als substituirter Ammoniumbase, $C_6H_5 \cdot \overset{v}{N} \langle {\equiv N \atop OH}$, eine

besonders einfache Erklärung. STRECKER sieht schon in der grossen Verschiedenheit, die zwischen dem chemischen Verhalten der Azoverbindungen und demjenigen der Diazoverbindungen hervortritt, einen Grund, in den letzteren nicht dieselbe Gruppe $-N=N-$ für wahrscheinlich zu halten, welche in den ersteren nach ihrer Bildung durch Reduction von Nitroverbindungen und nach ihrer Umwandlung in Amidoverbindungen angenommen werden muss.

Umgekehrt hat man indess aus den thatsächlichen genetischen Beziehungen zwischen Azo- und Diazoverbindungen einen Beweisgrund für die entgegengesetzte Ansicht entnommen, dass die Gruppe N_2 in beiden gleich constituirt sein müsse. Solche Beziehungen zeigen sich namentlich darin, dass Diazosalze auf verschiedene andere Benzolderivate unter Bildung von Azoverbindungen reagiren, dass beispielsweise aus salpetersaurem Diazobenzol und Phenol Oxyazobenzol entsteht:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot NO_3 + C_6H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH + NO_3H.$$

Der gewichtigste Grund aber für die jetzt fast allgemeine Annahme der Gruppe $-N=N-$ in den Diazoverbindungen ist die Ueberführbarkeit der letzteren in die sogen. Hydrazine geworden. Dem Phenylhydrazin, $C_6H_5\cdot N_2H_3$, muss die Constitution $C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$ (und nicht etwa $C_6H_5\cdot \overset{V}{N}H_2=NH$) zugeschrieben werden, denn aus Aethylanilin, $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)H$, lässt sich durch Umwandlung in Aethylphenylnitrosamin, $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)NO$, und Reduction des letzteren das Aethylphenylhydrazin, $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot NH_2$, gewinnen (16). Andererseits kann man das Phenylhydrazin aus dem salpetersauren Diazobenzol erhalten, indem man dieses durch schwefligsaures Kalium in diazobenzolschwefligsaures Kalium überführt und letzteres zu phenylhydrazinschwefligsaurem Salz reducirt, welches beim Erhitzen mit Salzsäure salzsaures Phenylhydrazin liefert:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot NO_3 + SO_3K_2 = C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_3K + NO_3K. — C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_3K + H_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3K. — C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3K + HCl + H_2O = SO_4KH + C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2\cdot HCl.$$

Nach diesem Zusammenhang zwischen den Hydrazinen und den Diazoverbindungen muss man auch in den letzteren die Dreiwerthigkeit beider Stickstoffatome für wahrscheinlicher halten, also die Gruppe $-N=N-$ darin annehmen. (ERLENMEYER (17) hält übrigens an der Auffassung der Diazogruppe als $\overset{III}{N}\equiv\overset{V}{N}=$ fest, erachtet dementsprechend auch die obige Constitution der Hydrazine nicht für erwiesen, sondern ertheilt z. B. dem Phenylhydrazin die Formel $C_6H_5\cdot\overset{V}{N}H_2:NH$ und dem Aethylphenylnitrosoamin die Formel $C_6H_5\cdot \begin{array}{l}\overset{V}{N}\diagup C_2H_5 \\ \Vert\;\diagdown O \\ N\diagup\end{array}$.)

Durch die Gruppe N_2 sind also in den aromatischen Diazoverbindungen einwerthige Atome oder Atomgruppen an den Benzolring gekettet, wobei gleichzeitig die Wasserstoffatome des Benzolrestes in mannigfachster Weise durch andere Atome oder Gruppen vertreten sein können. So entstehen Verbindungen wie die folgenden:

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5\cdot N:NCl$.
Salpetersaures Diazobenzol, $C_6H_5\cdot N:N\cdot NO_3$.
Salpetersaures Bromdiazobenzol, $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot NO_3$.
Schwefelsaures Diazotoluol, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_4H$.
Salpetersaure Diazobenzoesäure, $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NO_3$.
Diazonaphtalinchlorid, $C_{10}H_7\cdot N:NCl$.

Die Diazogruppe $-N=N-$ kann auch solche zweiwerthige Atome oder

Atomgruppen mit dem Benzolring verknüpfen, welche ausserdem auch direkt mit diesem verbunden sind. So bilden sich z. B. anstatt der im freien Zustande nicht existirenden eigentlichen Diazosulfonsäuren und Diazophenole bei den betreffenden Reactionen Körper, wie $C_6H_4 <\!\!\!\begin{smallmatrix} N:N \\ SO_3 \end{smallmatrix}\!\!\!>$ und $C_6H_3(NO_2) <\!\!\!\begin{smallmatrix} N:N \\ O \end{smallmatrix}\!\!\!>$ — gewöhnlich als »Diazobenzolsulfonsäure« und »Diazonitrophenol« bezeichnet — und vermuthlich ist auch die Zusammensetzung der sehr unbeständigen freien Diazobenzoesäuren nicht durch $C_6H_4 <\begin{smallmatrix} N:N\cdot OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, sondern richtiger durch $C_6H_4 <\!\!\!\begin{smallmatrix} N:N \\ CO_2 \end{smallmatrix}\!\!\!>$ wiederzugeben.

Die ebenfalls höchst unbeständigen freien Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe sind aller Wahrscheinlichkeit nach Hydroxyde (»Diazobenzol« $= C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH$), so dass also ihre Verbindung mit Säuren, wie bei den Ammoniumbasen, unter Austritt von Wasser erfolgt.

Sie vermögen ausserdem auch Metallderivate, wie das Diazobenzolkalium, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OK$, zu bilden.

Die Fähigkeit, mit Säuren zu salzartigen Verbindungen zusammenzutreten, ist allen Diazoverbindungen eigen mit Ausnahme der Diazosulfonsäuren. $HO \cdot C_6H_4 \cdot N:NCl$ = Diazophenolchlorid, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$ = Diazobenzoesäurenitrat.

Die G e w i n n u n g der aromatischen Diazoverbindungen geschieht durch Behandlung der Amidoverbindungen mit salpetriger Säure. Man löst oder suspendirt die Amidoverbindungen in Wasser und leitet in die möglichst kalt gehaltene Flüssigkeit die salpetrige Säure, welche zweckmässig aus arseniger Säure und Salpetersäure (vergl. 94) gewonnen wird.

Die salpetrige Säure kann nach LADENBURG (18) durch Stickoxyd ersetzt werden. Wie die salpetrige Säure wirken auch Nitrosylchlorid oder -bromid (95). Endlich kann man statt der salpetrigen Säure häufig mit Vortheil die ebenso wirkenden Ester derselben verwenden (27).

Ist die darzustellende Diazoverbindung eine solche, welche mit Säuren Salze zu bilden vermag, so muss eine zur Bildung der letzteren mindestens ausreichende Menge der betreffenden Säure während der Einwirkung der salpetrigen Säure zugegen sein. Durch Aetheralkohol lassen sich dann die Diazosalze, von denen wegen ihres Krystallisationsvermögens meistens zunächst die salpetersauren dargestellt werden, aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung ausfällen.

Handelt es sich nicht um die Reindarstellung der Diazosalze, sondern will man diese nur für eine der zahlreichen weiteren Umwandlungen verwerthen, zu denen sie geeignet sind, so genügt es, sie in verdünnter Lösung entstehen zu lassen, um diese direkt weiter zu verarbeiten. Man lässt dann meistens salpetrigsaures Kalium oder Natrium auf eine schwefelsaure Lösung (27), in besonderen Fällen wohl auch salpetrigsaures Silber auf eine salzsaure Lösung der Amidoverbindung einwirken. Um secundäre Zersetzungen zu vermeiden, ist es dabei gewöhnlich erforderlich, das salpetrigsaure Salz in genau berechneter oder in unzureichender Menge anzuwenden.

Bei der Darstellung solcher Diazoverbindungen, welche sich überhaupt nicht mit Säuren verbinden (Diazosulfonsäuren), oder bei denen der basische Charakter durch vorhandene negative Gruppen fast aufgehoben ist (nitrirte Diazophenole z. B.), ist bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die betreffende Amidoverbindung die Anwesenheit einer andern Säure nicht erforderlich, sondern es genügt, die Amidoverbindung (wie Amidobenzolsulfonsäure, Nitroamidophenol) in Wasser, Alkohol oder Aether gelöst oder suspendirt anzuwenden.

Lässt man aber die salpetrige Säure auf eine überschüssige, nicht säurehaltige Lösung solcher Amidoverbindungen einwirken, welche bei Gegenwart einer Säure Diazosalze liefern würden, so entstehen nicht die freien Diazobasen, sondern durch Einwirkung der letzteren auf die überschüssigen Amidokörper die sogen. »Diazoamidoverbindungen«, in denen die Diazogruppe durch ihre nicht an den Benzolrest gebundene zweite Affinität mit dem Stickstoffatom eines zweiten Moleküls der Amidoverbindung zusammenhängt:

$$\underset{\text{Anilin}}{2C_6H_5\cdot NH_2} + NO_2H = \underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5} + 2H_2O$$

$$\text{Nämlich}\begin{cases} C_6H_5\cdot NH_2 + NO_2H = C_6N_5\cdot N:N\cdot OH + H_2O, \\ C_6H_5\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot N:N\cdot OH = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O. \end{cases}$$

Auf diese Diazoamidoverbindungen, die in mehrfacher Beziehung ein durchaus eigenartiges Verhalten zeigen, soll unten ausführlicher zurückgekommen werden.

Eigenschaften der Diazoverbindungen. Die Diazosalze sind im Allgemeinen farblose, krystallisirbare, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht lösliche Verbindungen. Durch Schlag oder Erhitzen werden die meisten Diazosalze, namentlich die salpetersauren, zu heftiger Explosion gebracht. Auch die säurefreien Diazoverbindungen (z. B. Diazobenzolsulfonsäure, Diazonitrophenol) sind gewöhnlich sehr explosiv.

Die Diazochloride und -bromide bilden mit Platinchlorid gelbe, meistens schwer lösliche Doppelsalze, wie $(C_6H_5\cdot N:NCl)_2\cdot PtCl_4$.

Analytisch bemerkenswerth ist, dass der Stickstoff in den Diazoverbindungen sich nicht nach der Lassaigne'schen Methode nachweisen lässt (162).

Umsetzungen der Diazoverbindungen. Die Diazosalze sind leicht zersetzlich. Unter dem Einfluss der verschiedensten Reagentien erleiden sie Umsetzungen, bei denen die Diazogruppe als freier Stickstoff austritt und durch andere Atomgruppen oder einzelne Atome ersetzt wird. Man kann z. B. die Diazogruppe durch Wasserstoff, durch die Halogene, durch die Gruppen OH und SO_3H ersetzen und kann somit diese Substituenten auch an die Stelle von Nitro- oder Amidogruppen bringen, indem man die betreffenden Nitro- oder Amidoverbindungen zunächst in die Diazoverbindungen überführt. In dieser Richtung sind die durch Griess bekannt gewordenen verschiedenen Umsetzungen der Diazoverbindungen von ausserordentlichem Nutzen für die Ortsbestimmungen in der aromatischen Reihe geworden.

Die Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff wird meistens erreicht, indem man die Diazoverbindung mit absolutem Alkohol kocht (nöthigenfalls unter Druck). Der Alkohol geht dabei durch Abgabe zweier Wasserstoffatome in Aldehyd über:

$$\underset{\text{Schwefels. Diazobenzol}}{C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_4H} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5\cdot OH} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + N_2 + SO_4H_2$$

Man kann für diese Umwandlung die Zersetzung der Diazoverbindungen mit ihrer Bildung aus den Amidoverbindungen in eine einzige Operation zusammenfallen lassen, indem man die Amidoderivate in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol (alkoholische Lösung von Salpetrigsäure-Aethylester) einträgt.

Mitunter ist es von Vortheil, die Amidoverbindung in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, diese Lösung mit salpetriger Säure zu behandeln, dann unter Abkühlung mit absolutem Alkohol zu versetzen und schliesslich zu kochen (28, 29).

Anstatt oder neben jener Einwirkung des Alkohols auf Diazosalze tritt übrigens häufig eine andere ein, bei welcher die Diazogruppe nicht durch Wasserstoff, sondern einfach durch Aethoxyl ersetzt wird, so dass also anstatt der

Kohlenwasserstoffe Phenoläther entstehen. Ein derartiger Verlauf der Reaction wurde zuerst beim Kochen von schwefelsaurem Diazochlortoluol mit Alkohol beobachtet (19): $C_6H_3Cl(CH_3)N:N\cdot SO_4H + C_2H_5\cdot OH = C_6H_3Cl(CH_3)\cdot OC_2H_5 + SO_4H_2 + N_2$. Später (182) hat man ihn auch bei den Sulfaten des Diazopseudocumols, des Diazobenzols und des β-Diazonaphtalins wahrgenommen.

Ersetzung der Diazogruppe durch Jod. Die Diazosalze, von denen man am zweckmässigsten die schwefelsauren anwendet, gehen schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung in die Jodverbindungen über, wenn man ihre wässrige Lösung in überschüssige, mässig concentrirte Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung einträgt:

$$\underset{\text{Schwefels. Diazobenzol}}{C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_4H} + HJ = \underset{\text{Jodbenzol.}}{C_6H_5J} + N_2 + SO_4H_2$$

Ersetzung durch Brom. Concentrirte Bromwasserstoffsäure wirkt ähnlich wie die Jodwasserstoffsäure, aber viel schwieriger auf die Diazosalze ein.

Ihre Einwirkung (und anscheinend ebenso diejenige der Salzsäure) findet leichter statt, wenn die Diazoverbindung noch negative Gruppen am Benzolring enthält (20, 22).

Man kann statt dessen die Zersetzung benutzen, welche die mittelst Bromwasserstoff und Platinbromid aus den Diazosalzen gefällten Doppelsalze beim Erhitzen mit trockner Soda erleiden:

$$(C_6H_5\cdot N:NBr)_2\cdot PtBr_4 = 2C_6H_5Br + 2N_2 + Pt + 2Br_2.$$

Am zweckmässigsten ist es hier aber meistens, aus der Lösung des Diazosalzes zunächst durch Bromwasserstoffsäure (oder Bromkalium) und die berechnete Menge Bromwasser das Diazoperbromid zu fällen und dieses durch Kochen mit Alkohol oder durch Destillation mit Soda zu zerlegen:

$$\underset{\text{Diazobenzolperbromid}}{C_6H_5\cdot N_2\cdot Br_3} = \underset{\text{Brombenzol.}}{C_6H_5Br} + N_2 + Br_2$$

Vergl. hierzu: (20, 22).

Ersetzung durch Chlor. Concentrirte Salzsäure wirkt noch schwieriger in der gewünschten Richtung auf die Diazosalze ein, als Bromwasserstoffsäure.

p-Chlortoluol ist durch Einleiten von salpetriger Säure in einen Brei von p-Toluidin und rauchender Salzsäure und nachfolgende Destillation gewonnen worden (21). Die gewöhnlichste Methode bestand bisher darin, dass man aus den Diazosalzen durch Salzsäure, Platinchlorid und eventuellen Zusatz von Alkohol die Platindoppelsalze fällte und diese im trocknen Zustande, mit der etwa zehnfachen Menge trockner Soda gemengt, stark erhitzte:

$$\underset{\text{Diazobenzol-Platinchlorid}}{(C_6H_5\cdot N:NCl)_2PtCl_4} = \underset{\text{Chlorbenzol.}}{2C_6H_5Cl} + 2N_2 + Pt + 2Cl_2$$

Viel einfacher lässt sich aber die Ersetzung der Diazogruppe durch Chlor vermittelst concentrirter Salzsäure bei Gegenwart von Kupferchlorür herbeiführen (158). Die Wirkungsweise des letzteren ist nicht bekannt. Für die Ausführung der Reaction lässt man eine Lösung des Diazosalzes in eine heisse salzsaure Kupferchlorürlösung einfliessen, oder man umgeht die Darstellung der Diazoverbindung, indem man in ein erhitztes Gemenge der betreffenden Amidoverbindung mit Kupferchlorürlösung und Salzsäure langsam eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium einträgt und dann aufkocht.

Ersetzung durch Fluor. Concentrirte Flusssäure wirkt in ähnlicher Weise wie Jodwasserstoffsäure u. s. w. auf Diazoverbindungen ein. Auf diesem Wege hat man eine Fluorbenzolsulfonsäure (23) und die Fluorbenzoesäuren dargestellt (24—26).

Ersetzung durch Hydroxyl. Beim Kochen der Diazosalze mit Wasser wird die Diazogruppe meistens sehr leicht durch Hydroxyl ersetzt, so dass z. B aus den Diazosalzen der Benzolkohlenwasserstoffe die Phenole entstehen:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_4H + H_2O = C_6H_5\cdot OH + N_2 + SO_4H_2$$
Schwefels. Diazobenzol Phenol.

$$CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NO_3 + H_2O = CO_2H\cdot C_6H_4\cdot OH + N_2 + NO_3H$$
Diazobenzoesäurenitrat Oxybenzoesäure.

Eine auffallende Beständigkeit zeigen namentlich gewisse Diazophenoläther und substituirte Diazophenole. Schwefelsaures und salpetersaures p-Diazoanisol werden z. B. erst durch stundenlanges Kochen oder tagelanges Erhitzen auf dem Wasserbad vollständig durch Wasser zersetzt (30). p-Diazodibromphenol wird durch Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck gar nicht angegriffen (121).

Es sind Fälle bekannt, in welchen die Diazogruppe beim Kochen der Verbindungen mit Wasser nicht durch Hydroxyl, sondern durch Wasserstoff ersetzt wird; so bei den Diazoderivaten einiger substituirter Toluole (31), bei dem 2,4-Dibromdiazobenzol (32) und bei dem Di- und Tribromdiazophenetol (127). Solche Ausnahmefälle erinnern an diejenigen, wo die SO_3H-Gruppe in aromatischen Verbindungen bei der Kalischmelzung ebenfalls nicht durch Hydroxyl, sondern durch Wasserstoff ersetzt wird.

Die Ersetzung durch den Schwefelsäurerest SO_3H gelingt häufig durch Erhitzen der Diazoverbindungen mit alkoholischer schwefliger Säure. Auf diese Weise wurden die Sulfobenzoesäuren und die Toluolsulfonsäuren aus den entsprechenden Diazoverbindungen dargestellt (33, 34).

Kalte, wässrige schweflige Säure erzeugt mit Diazobenzolsalzen Phenylbenzolsulfazid (35):

$$2C_6H_5\cdot N:NCl + 3SO_2 + 4H_2O = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5 + N_2 + 2SO_4H_2 + 2HCl$$
Diazobenzolchlorid Phenylbenzolsulfazid.

Durch neutrale schwefligsaure Alkalisalze werden die Diazosalze in der Kälte in diazoschwefligsaure Salze übergeführt, die man auch als »diazosulfonsaure« bezeichnet hat:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot NO_3 + SO_3K_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_3K + NO_3K$$
Salpeters. Diazobenzol Diazobenzolschwefligs. Kalium.

Aus den so erzeugten Salzen entstehen durch Reduction, z. B. bei der Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub, die entsprechenden Hydrazinverbindungen:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_3K + H_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3K$$
Diazobenzolschwefligs. Kalium Phenylhydrazinschwefligs. Kalium.

Da auch die freie schweflige Säure in dieser Weise reducirend auf die diazoschwefligsauren Salze einwirkt, so werden aus den Diazosalzen direkt die hydrazinschwefligsauren erhalten, wenn man sie in gelinder Wärme mit sauren schwefligsauren Alkalien behandelt (36—38).

Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht aus schwefelsaurem Diazobenzol Phenoldisulfonsäure (5, 39), vergl. (40).

Einwirkung von Phenolen. Phenol wirkt im freien Zustande unter Bildung von etwas Phenyläther auf Diazobenzolsalze ein:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_4H + C_6H_5\cdot OH = (C_6H_5)_2O + SO_4H_2 + N_2$$
Schwefels. Diazobenzol Phenol Phenyläther.

Wird anstatt des freien Phenols eine Alkaliverbindung desselben angewandt, so entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot NO_3 + C_6H_5\cdot OK = NO_3K + C_6H_5\cdot N:N\cdot OC_6H_5$$
Salpeters. Diazobenzol Kaliumphenolat

eine Verbindung, die als Diazobenzolphenolat bezeichnet werden kann, die aber durch intramolekulare Umlagerung sofort in das isomere Derivat des Azobenzols, das p-Oxazobenzol, übergeht (5, 42, 47):

$$\underset{\text{Diazobenzolphenolat}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot OC_6H_5} = \underset{\text{Oxyazobenzol.}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH}$$

Auch wenn man die wässrige Lösung eines Diazobenzolsalzes mit kohlensaurem Barium oder mit Alkalien behandelt, bildet sich p-Oxyazobenzol, indem das entstehende Phenol auf den noch unzersetzten Theil des Diazosalzes reagirt (5).

Die obige Reaction zwischen Diazoverbindungen und Phenolen ist für die Gewinnung zahlloser Oxyazoverbindungen verwendbar. Viele der letzteren, beziehungsweise ihre Sulfonsäuren, die man direkt aus Diazosalzen und Phenolsulfonsäuren gewinnt, finden als »Azofarbstoffe« Anwendung.

Jene Reaction findet indess nicht ausnahmslos zwischen allen Diazoverbindungen und allen Phenolen statt. Für die Ausnahmefälle, wo ein bestimmtes Phenol mit einem bestimmten Diazokörper keine Verbindung eingeht, vermag man bisher nicht, solche Unfähigkeit mit Sicherheit auf die specielle Constitution der beiden betreffenden Verbindungen zurückzuführen. In dem oben gewählten Beispiel ist das aus Diazobenzolnitrat und Kaliumphenolat resultirende Oxyazobenzol die Paraverbindung, und in ähnlicher Weise scheint im Allgemeinen die Diazogruppe mit Vorliebe in die Parastellung zum Hydroxyl zu treten. Die Meinung indess, dass wenn diese Parastellung bereits anderweitig besetzt ist, eine Verbindung überhaupt unmöglich sei, hat sich als eine irrige erwiesen (164, 165, 166, 163). Parakresol verbindet sich z. B. mit Diazoverbindungen ebenso leicht wie die nicht in der Parastellung substituirten Phenole, und zwar tritt hier der Diazorest in die Orthostellung zum Hydroxyl des Phenols (166). Dagegen scheint eine Vereinigung nicht einzutreten, wenn in dem betreffenden Phenol die Parastellung und zugleich die beiden Orthostellungen anderweitig besetzt, also nur Metastellungen disponibel sind (166). Uebrigens kommt es vor, dass auch mit einem und demselben Phenol die eine Diazoverbindung sich zu vereinigen vermag, während die andere keine Verbindung eingeht (165).

Eine auffallende Verschiedenheit zeigt sich ferner darin, dass in gewissen Fällen das erste Produkt der Reaction zwischen einer Diazoverbindung und einem Phenol, das Diazophenolat, als solches beständig ist, während es in den meisten bekannten Fällen, ohne zur Wahrnehmung zu gelangen, sich sofort in eine isomere Oxyazoverbindung umwandelt. Während z. B. anstatt des Diazobenzolphenolats, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OC_6H_5$, sofort p-Oxyazobenzol, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (s. oben), und ebenso aus Ortho-Nitrophenol und o-Diazobenzoesäure eine Azoverbindung, $CO_2H \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$, erhalten wird, resultirt aus Para-Nitrophenol und o-Diazobenzoesäure das Diazophenolat, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot OC_6H_4(NO_2)$ (165). Ebenso lässt sich aus Diazobenzolnitrat und o-Nitrophenol das Diazophenolat, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OC_6H_4(NO_2)$, gewinnen, und in dem »pikrinsauren Diazobenzol« (57) ist ein derartiger Körper schon seit längerer Zeit bekannt.

Durch Behandlung mit Brom (in Bromwasserstoffsäure oder Bromkalium gelöst) gehen sämmtliche Diazoverbindungen mit Ausnahme der Diazosulfonsäuren (Sulfondiazide) in Perbromide über, d. h. in Verbindungen, welche sich von den einfachen Diazobromiden durch ein Plus von noch zwei Bromatomen unterscheiden.

Man kann in solchen Perbromiden das eine Stickstoffatom der Diazogruppe als fünfwerthig fungirend annehmen:

Diazobenzolperbromid: $C_6H_5 \cdot N : \overset{v}{N} : Br_3$,

Diazobenzoesäureperbromid: $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N : \overset{v}{N} : Br_3$.

Die Thatsache, dass manchen Diazoperbromiden schon durch anhaltendes Waschen mit Aether zwei Bromatome entzogen werden, so dass die einfachen Diazobromide zurückbleiben, könnte zu Gunsten dieser Annahme gedeutet werden.

Wahrscheinlicher aber ist es, dass die Bromaddition unter Aufhebung der Doppelbindung in der Diazogruppe stattfindet und die Constitution der Perbromide durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden muss:

Diazobenzolperbromid: $C_6H_5 \cdot NBr \cdot NBr_2$.

Diazobenzoesäureperbromid: $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot NBr_2$.

Durch Behandlung nämlich mit wässrigem Ammoniak werden die Perbromide in die »Diazoïmide« übergeführt, in welchen das Vorhandensein der Gruppe $-N\langle{}^{N}_{N}\rangle$ (mit $N \| N$) erwiesen ist (175).

$$\underset{\text{Diazobenzolperbromid}}{C_6H_5 \cdot NBr \cdot NBr_2} + NH_3 = \underset{\text{Diazobenzolimid.}}{C_6H_5 \cdot N - N \diagdown N =} + 3HBr$$

Diazoamidoverbindungen. Diazosalze und primäre oder secundäre Amine wirken in wässriger oder alkoholischer Lösung so auf einander ein, dass ein Wasserstoffatom der Amidogruppe mit dem Säureradikal des Diazosalzes zusammentritt und die Reste der beiden Verbindungen zunächst zu einer Diazoamidoverbindung verkettet werden:

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C_6H_5 \cdot N : N \cdot NO_3} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} = NO_3H + \underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

Durch Einwirkung sehr geringer Mengen eines aromatischen Aminsalzes, langsam auch schon beim Aufbewahren in alkoholischer Lösung, verwandeln sich indess die Diazoamidoverbindungen meistens sehr leicht in die isomeren Amidoazoverbindungen. So geht das Diazoamidobenzol in seiner mit etwas Anilinsalz versetzten alkoholischen Lösung sehr bald in Amidoazobenzol über:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5 \cdot N : N \cdot \underbrace{NH \cdot C_6H_5}_{a}} + \underset{\text{Anilin}}{\underbrace{C_6H_5 \cdot NH_2}_{b}} = \underset{\text{Amidoazobenzol}}{C_6H_5 \cdot N : N \cdot \underbrace{C_6H_4 \cdot NH_2}_{b}} + \underset{\text{Anilin.}}{\underbrace{C_6H_5 \cdot NH_2}_{a}}$$

Das Anilinsalz löst hierbei den Anilinrest $-NH \cdot C_6H_5$ aus dem Diazoamidobenzol, um ihn durch seinen eigenen Anilinrest zu ersetzen — nunmehr aber in der Weise, dass derselbe nicht mittelst seines Stickstoff-, sondern mittelst eines Kohlenstoffatoms an die Diazogruppe gebunden wird (43). Da hierbei Anilin regenerirt wird, so vermag eine geringe Menge Anilinsalz eine unbegrenzt grosse Menge einer Diazoamidoverbindung in die isomere Amidoazoverbindung überzuführen.

Das in dem obigen Beispiel entstehende Amidoazobenzol ist die Paraverbindung $C_6H_5 \cdot N : \overset{1}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{N}H_2$, und in gleicher Weise wird in allen ähnlichen Fällen der Rest des Amins durch dasjenige Kohlenstoffatom mit der Diazogruppe verbunden, welches sich zu der Amidogruppe in der Parastellung befindet.

Wenn indess diese Parastellung in dem angewandten Amin nicht durch Wasserstoff, sondern schon anderweitig, etwa durch eine Alkylgruppe, besetzt ist, so kann jene Bindung auch an einer andern Stelle eintreten. Es wird also durch eine solche anderweitige Besetzung der Parastellung weder die Vereinigung des Amins mit einer Diazoverbindung überhaupt, noch der Uebergang der zunächst

entstehenden Diazoamidoverbindung in eine Amidoazoverbindung unmöglich gemacht. Diese letztere Umwandlung findet übrigens bei schon besetzter Parastellung sehr viel schwieriger statt, als in den übrigen Fällen. Während es z. B. bei der Darstellung von Diazoamidoorthotoluol, $\overset{2}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}:N \cdot \overset{1}{N}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{C}H_3$, aus Orthotoluidin besonderer Vorsicht bedarf, um die sofortige Umwandlung des Körpers in das isomere Amidoazoorthotoluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, zu vermeiden (53), erhält man aus dem Paratoluidin nach dem gewöhnlichen Verfahren stets nur die Diazoamidoverbindung (52). Erst durch anhaltendes Erwärmen dieser in Paratoluidin gelösten Verbindung mit Paratoluidinsalz wird ihre Umwandlung in Amidoazoparatoluol erreicht (53), und zwar tritt in diesem Falle die Diazogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe:

```
NH—N:N            NH₂ N:N
 /\    /\         /\ /  /\
|  |  |  |   =   |  |  |  |
 \/    \/         \/    \/
CH₃   CH₃        CH₃   CH₃
```

Uebrigens hat Griess beobachtet, dass auch eine und dieselbe Amidoverbindung sich gegen verschiedene Diazoverbindungen verschieden verhalten kann (165).

Griess hat ferner die auffallende Beobachtung gemacht, dass z. B. aus Bromanilin und Diazobenzolnitrat dasselbe Bromdiazoamidobenzol entsteht, wie aus Anilin und Bromdiazobenzolnitrat (11). Wenn bei der Bildung der Diazoamidoverbindungen einfach der Rest des Diazosalzes gegen ein Wasserstoffatom in der Amidogruppe des Amins ausgetauscht würde, so müssten in den genannten Fällen zwei verschiedene, isomere Verbindungen entstehen, nämlich:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot NO_3 + C_6H_4Br \cdot NH_2 = NO_3H + C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$$

und $$C_6H_4Br \cdot N:N \cdot NO_3 + C_6H_5 \cdot NH_2 = NO_3H + C_6H_4Br \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Die Thatsache, dass in diesen und ähnlichen Fällen nicht verschiedene, sondern identische Verbindungen entstehen, führt zu der Annahme, dass die Bildung der Diazoamidoverbindungen in zwei Phasen geschieht, der Art, dass zunächst die Aminbase sich mit dem Diazosalz zu einer Verbindung addirt, aus welcher erst in der zweiten Phase die Säure abgespalten wird:

```
          C₆H₅         C₆H₅        C₆H₅
           |            |           |
H ——>N                 NH           N
|  +   ||          =    |       =   ||        + NO₃H
NH——>N·NO₃            N·NO₃         N
|                       |           |
C₆H₄Br                 NH           NH
                        |           |
                      C₆H₄Br      C₆H₄Br

          C₆H₄Br       C₆H₄Br      C₆H₄Br
           |            |           |
H ——>N                 NH           NH
|  +   ||          =    |       =   |         + NO₃H
NH——>N·NO₃            N·NO₃         N
|                       |           ||
C₆H₅                   NH           N
                        |           |
                      C₆H₅        C₆H₅
```

Die Untersuchung der Harnstoffe, welche durch Einwirkung von Phosgen auf solche gemischte Diazoamidoverbindungen entstehen, hat es wahrscheinlich gemacht, dass in diesen die NH-Gruppe stets mit dem negativeren aromatischen Rest verbunden ist (100, 157).

Aus den tertiären Anilinen und Diazosalzen entstehen durch Eingreifen der Diazogruppe in einen neuen Benzolring direkt Amidoazoverbindungen (181):

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot NO_3 + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + NO_3H$$

Salpeters. Diazobenzol Dimethlanilin Dimethylamidoazobenzol.

Da aus den Diazosalzen und den freien primären und secundären Anilinen Diazoamidoverbindungen entstehen, so werden diese letzteren auch — anstatt der einfachen Diazoverbindungen — erhalten, wenn man salpetrige Säure auf die freien Aniline anstatt auf deren Salze einwirken lässt:

$$2C_6H_5 \cdot NH_2 + NO_2H = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2H_2O.$$

Die Diazoamidoverbindungen entstehen auch hier durch Einwirkung des zunächst gebildeten salpetrigsauren oder salpetersauren Diazosalzes auf den noch unangegriffenen Theil der Aminbase.

Mit den primären und secundären Aminen der Fettreihe bilden die Diazosalze ebenfalls Diazoamidoverbindungen (103). Eine Umlagerung zu Amidoazoverbindungen kann hier natürlich nicht stattfinden:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot NO_3 + NH(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3)_2 + NO_3H$$

Salpeters. Diazobenzol Dimethylamin Diazobenzoldimethylamin.

Für die Erkennung von Diazoverbindungen können verschiedene sehr empfindliche Reactionen verwerthet werden:

Alle Diazokörper (38) (auch die Diazoamidoverbindungen) theilen mit den Nitrosoverbindungen (91) und den salpetrigsauren Salzen (90) die Eigenschaft, einem Gemenge von Phenol mit concentrirter Schwefelsäure höchst intensive, rothe bis blaue Färbungen zu ertheilen, welche von entstehenden Azofarbstoffen, den Tropäolinen, herrühren (LIEBERMANN'sche Reaction).

In alkoholischer Lösung mit irgend welchen Metadiamidoverbindungen, z. B. mit m-Phenylendiamin zusammengebracht, verursachen alle Diazoverbindungen intensive rothe oder braune Färbungen. [Ebenfalls durch Bildung von Azofarbstoffen, den Chrysoïdinen (92)]. Die Diazoamidoverbindungen zeigen übrigens diese Reaction erst nach Zusatz von Essigsäure. [Unterscheidung der Diazoamido- von den einfachen Diazoverbindungen (93)].

Auch die reducirende Wirkung der Hydrazine auf alkalische Kupferlösung lässt sich zur Erkennung der Diazoverbindungen verwenden, indem man diese zunächst durch Zinkstaub und Essigsäure in Hydrazine überführt.

Diazoverbindungen der Fettreihe.

Man kennt bisher nur eine einzige Verbindung aus der Fettreihe, die sich sowohl durch ihre Constitution, wie durch ihr chemisches Verhalten durchaus den aromatischen Diazoverbindungen anschliesst, nämlich das

Diazoäthansulfonsaure Kalium, $C_2H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K$.

Dieses Salz wurde von E. FISCHER (48) durch Eintragen von gefälltem Quecksilberoxyd in eine concentrirte Lösung von äthylhydrazinsulfonsaurem Kalium gewonnen:

$$C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K + HgO = C_2H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K + H_2O + Hg.$$

Es wird durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung in feinen Blättchen oder Nadeln gefällt, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Beim Kochen mit Säuren entwickelt das Salz Stickstoff und schweflige Säure. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird es in äthylhydrazinsulfonsaures Salz zurückverwandelt.

Es gelingt nicht, diese Verbindung in gewöhnliche Salze des Diazoäthans überzuführen. Mit der Abspaltung der Sulfongruppe zerfällt schon in der Kälte die ganze Verbindung.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidoverbindungen der Fettreihe

führt, wie erwähnt, im Allgemeinen nicht zur Bildung von Diazoverbindungen, sondern zur direkten Ersetzung der Amidogruppe durch Hydroxyl. Neuerdings ist indess von TH. CURTIUS (49, 50) in der freiwilligen Wasserabspaltung aus den Salpetrigsäuresalzen der Amidosäureester, beziehungsweise in der Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf die Salzsäureverbindungen der Amidosäureester, ein allgemeiner Weg zur Gewinnung von Verbindungen gefunden worden, die sich nach ihrem Verhalten den wirklichen aromatischen Diazoverbindungen anreihen lassen. In ihrer Constitution unterscheiden sich jene Verbindungen allerdings dadurch von den letzteren, dass die Diazogruppe mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff, und zwar an ein und dasselbe Kohlenstoffatom, gebunden ist:

$$C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2H = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH\langle {N \atop {\| \atop N}} + 2H_2O$$

Salpetrigs. Glycocollester »Diazoessigester«.

$$C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + NO_2Na = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH\langle {N \atop {\| \atop N}} + 2H_2O + NaCl$$

Salzsaurer Glycocollester »Diazoessigester«.

Die Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus den salpetrigsauren Salzen der Amidosäureester findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, so dass z. B. die Krystalle des salpetrigsauren Glycocolläthylesters im Vacuum über Schwefelsäure bald unter Verflüchtigung der Spaltungsprodukte (Wasser und Diazoessigester) vollständig verschwinden.

Die Ester der fetten Amidosäuren können nicht durch diese Säuren selber ersetzt werden. Auch die sauren Ester zweibasischer Amidosäuren, wie der Asparaginsäuremonoäthylester, liefern mit salpetrigsaurem Natrium keine Diazoverbindungen.

Die auf dem angegebenen Wege erhaltenen eigenartigen Diazoverbindungen sind relativ beständig; einige sind unzersetzt für sich oder unter nur theilweiser Zersetzung mit Wasserdampf destillirbar. Am genauesten untersucht wurde bisher der

Diazoessigester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:N_2$ (49, 50), dessen chemisches Verhalten als typisch für dasjenige aller analogen Verbindungen gelten kann.

Darstellung. Salzsaurer Glycocolläthylester wird in concentrirter wässriger Lösung mit salpetrigsaurem Natrium behandelt, das dadurch abgeschiedene gelbe Oel in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des letzteren einige Zeit mit Barytwasser stehen gelassen und im Wasserdampfstrom destillirt, wobei zunächst der grösste Theil der Verbindung unzersetzt übergeht. Dieser wird in ätherischer Lösung durch Chlorcalcium getrocknet nnd durch schliessliches vorsichtiges Erhitzen auf 95° von Aether befreit.

Goldgelbe, neutrale Flüssigkeit von starkem, höchst eigenthümlichem Geruch, mischbar mit Aether und Alkohol, in Wasser kaum löslich. Der Luft ausgesetzt verflüchtigt sich die Verbindung vollständig. In ganz reinem Zustande ist sie bei kleinen Mengen unverändert destillirbar. Siedep. 143° bei 721 Millim. Der noch nicht ganz reine Ester explodirt häufig schon weit unterhalb dieser Temperatur.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt der Diazoessigester allmählich in Stickstoff und Glycolsäureester, resp. Glycolsäure und Alkohol; beim Kochen mit absolutem Alkohol entstehen Stickstoff und Aethylglycolsäureester.

Gegen Alkalien ist die Verbindung ziemlich beständig. Mineralsäuren wirken schon in der Kälte heftig ein. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure bewirkt eine heftige Detonation. Beim Eintropfen des Diazoessigesters in concentrirte wässrige Salzsäure entweicht unter starker Erhitzung mit explosionsartiger Heftig-

keit der Stickstoff, und es entsteht Monochloressigester neben Glycolsäureester. Die wasserfrei eingeleiteten Halogenwasserstoffsäuren (auch Flusssäure) bilden nur die einfach halogensubstituirten Essigester.

Organische Säuren wirken erst in höherer Temperatur, dann aber ebenfalls sehr heftig ein. Essigsäure, Benzoësäure, Hippursäure erzeugen dabei Acetyl-, Benzoyl- und Hippurylglycolsäureester. Chlor, Brom und Jod wirken schon in der Kälte äusserst energisch und bilden die entsprechenden zweifach substituirten Essigester.

Andere, ähnliche Diazoderivate lassen sich in der Fettreihe nicht nur von den übrigen Amidosäureestern, sondern auch von Körpern anderer Gruppen ableiten. Wenigstens wurde durch Behandeln von Diazoessigester mit starkem wässrigen Ammoniak und Verdunsten der allmählich entstandenen Lösung über Schwefelsäure bereits das Diazoacetamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CH{:}N_2$, dargestellt, welches aus Alkohol in goldgelben, bei 97° schmelzenden Blättchen krystallisirt (50).

Die Analogie der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester der Amidofettsäuren mit derjenigen auf aromatische Amidoverbindungen scheint sich endlich auch auf die Bildung von Diazoamidoverbindungen zu erstrecken. Aus einer ätherischen Lösung von freiem Glycocollester wird nämlich durch eingeleitete salpetrige Säure ein in Aether unlösliches Oel gefällt, welches noch nicht rein gewonnen ist, aber im Allgemeinen das Verhalten einer Diazoamidoverbindung zeigt (50).

Aromatische Diazoverbindungen.

Die Diazokörper der aromatischen Reihe, auf deren Bildung und Verhalten sich die oben gemachten allgemeinen Angaben in erster Linie beziehen, sind in sehr grosser Anzahl zum Zweck weiterer Umsetzung in andere Verbindungen erzeugt worden. Dabei hat man sich aber häufig begnügt, durch die so allgemein verwendbare Reaction der salpetrigen Säure auf die betreffenden Amidoverbindungen eine Lösung der Diazoverbindung herzustellen und mit dieser Lösung, ohne die Diazoverbindung selber zu isoliren, die weiteren Operationen vorzunehmen. In Nachfolgendem sollen die wirklich isolirten und untersuchten aromatischen Diazoverbindungen zusammengestellt werden.

Diazoderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Substitutionsprodukte.

Diazobenzol, $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot OH$. Salze des Diazobenzols sind zuerst 1861 von Griess dargestellt worden (3, 4). Aus ihnen lässt sich die Base selbst nicht ohne tiefergreifende Zersetzung durch Alkalien frei machen (5). Dagegen gelingt es, sie aus der wässrigen Lösung ihrer Kaliumverbindung, $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot OK$, durch die äquivalente Menge Essigsäure abzuscheiden. Das Diazobenzol fällt dabei als dickes, gelbes, aromatisches Oel nieder, welches aber schon nach einigen Augenblicken unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung einer zähen, braunrothen Masse zersetzt wird. Bei grösseren Mengen kann sich die Heftigkeit dieser Selbstzersetzung bis zur Explosion steigern (5).

Salze (Säurederivate) des Diazobenzols.

Salpetersaures Diazobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2NO_3$. Dieses wichtigste und meist verwendete Salz des Diazobenzols wurde von Griess (3) zuerst durch Einleiten von salpetersäurehaltiger salpetriger Säure in eine abgekühlte ätherische Lösung von Diazoamidobenzol erhalten: $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5 + NO_2H + 2NO_3H = 2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 + 2H_2O$.

Darstellung. Man leitet salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure vom spec. Gew. 1·35 entwickelt) in einen kalt gehaltenen wässrigen Brei von salpetersaurem Anilin, bis alles Anilinsalz gelöst ist und aus einer Probe der Flüssigkeit durch starke Kalilauge kein Anilin mehr abgeschieden wird. Die filtrirte wässrige Lösung wird mit ihrem dreifachen Volumen Alkohol und dann mit einer genügenden Menge Aether versetzt, worauf sich das Salz in Nadeln abscheidet. Durch mehrmalige Fällung aus wässriger Lösung mittelst Alkohol und Aether wird es vollständig entfärbt (5).

Lange, farblose Nadeln, ausserordentlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung reagirt, wie die der übrigen Diazobenzolsalze, stark sauer. Vorsichtig über Schwefelsäure getrocknet hält sich das Nitrat wochenlang unverändert. An feuchter Luft verwandelt es sich allmählich in eine braune, amorphe, in Alkalien lösliche Substanz. Schon bei gelindem Erhitzen, sowie durch Stoss und Druck explodirt das feste Salz mit äusserster Heftigkeit.

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$. In wässriger Lösung durch Schütteln einer Lösung von Diazobenzolbromid mit feuchtem Chlorsilber zu erhalten (5).

Diazobenzol-Platinchlorid, $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von salzsäurehaltigem Platinchlorid zu einer mässig concentrirten Lösung des Nitrats in gelben Prismen aus. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Ziemlich beständig. Verpufft beim Erhitzen.

Diazobenzol-Goldchlorid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$. Goldchlorid fällt diese Verbindung aus einer verdünnten Lösung des Nitrats als zunächst öligen, aber bald krystallinisch werdenden, hellgelben Niederschlag. Aus warmem Alkohol in schön goldglänzenden Blättchen krystallisirbar. Durch anhaltendes Kochen mit Alkohol wird die Verbindung vollständig zersetzt (5).

Diazobenzolbromid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br$, wird bei langsamem Zusatz einer ätherischen Bromlösung zu einer ätherischen Lösung von Diazoamidobenzol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ausgeschieden, während Tribromanilin in Lösung bleibt: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + 6Br = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br + C_6H_2Br_3 \cdot NH_2 + 2HBr$. Selbst in trocknem Zustande sehr unbeständig. Fast so explosiv wie das Nitrat (5).

Diazobenzolperbromid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br_3$. Setzt man zu einer wässerigen Lösung des Nitrats eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, filtrirt eventuell schnell von der dabei gewöhnlich niederfallenden kleinen Menge Tribromphenol ab und versetzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss der sauren Bromlösung, so scheidet sich das Perbromid als schweres Oel ab, welches nach dem Waschen mit etwas Aether bald zu Krystallen erstarrt. — Grosse, gelbe Blätter, unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. In trocknem Zustande verhältnissmässig sehr beständig. In der Hitze nur schwach verpuffend. Fortgesetztes Behandeln mit Aether entzieht zwei Atome Brom, so dass das einfache Bromid zurückbleibt. Wässrige schweflige Säure löst das Perbromid leicht unter Bildung von Bromwasserstoff und schwefelsaurem Diazobenzol (5).

Schwefelsaures Diazobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_4H$. Schwefelsaures Anilin, in schwefelsäurehaltigem Wasser vertheilt, wird durch salpetrige Säure nur sehr langsam in dieses Salz übergeführt. Man geht zweckmässiger von einer concentrirten Lösung des rohen Nitrats aus, versetzt diese mit Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, fügt zu dem Ganzen die dreifache Menge Alkohol und dann Aether hinzu, wodurch eine concentrirte Lösung des Sulfats ausgeschieden wird, welche nach nochmaliger Fällung durch Aether aus alkoholischer Lösung im Vacuum über Schwefelsäure bald zu krystallisiren beginnt. Farblose Prismen, bei etwa 100° verpuffend, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer selbst in verdünntem Alkohol, unlöslich in Aether.

Chromsaures Diazobenzol, gelber, unlöslicher Niederschlag. Für die praktische Verwendung als Explosivkörper vorgeschlagen (54).

Ein Cyanid von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN + CNH$ wurde durch langsames Eingiessen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Diazobenzol in gut gekühlte Cyankalium-

lösung gewonnen. Es krystallisirt aus lauwarmer weingeistiger Lösung in braunen, derben Prismen. Schmp. 69°. Sehr leicht zersetzlich (55).

Ferridcyandiazobenzol, $(C_6H_5\cdot N_2)_3H_3\cdot Fe_2(CN)_{12}$, und Nitroprussiddiazobenzol, $(C_6H_5\cdot N_2)H\cdot FeC_5N_6O + H_2O$, sind gut krystallisirbare und verhältnissmässig sehr beständige Verbindungen (56).

Pikrinsaures Diazobenzol (Diazobenzoltrinitrophenolat), $C_6H_5\cdot N_2\cdot OC_6H_2(NO_2)_3$, durch Fällung von salpetersaurem Diazobenzol mit pikrinsaurem Natrium als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten (57).

Diazobenzol-o-Nitrophenolat, $C_6H_5\cdot N_2\cdot \overset{1}{O}C_6H_4(\overset{2}{N}O_2)$, lässt sich aus o-Nitrophenol und Diazobenzolnitrat gewinnen (165).

Diazobenzolkaliumsulfit, $C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_3K$. Wird erhalten durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine kalt gehaltene, schwach alkalische Lösung von schwefligsaurem Kalium und Fällen durch Kalilauge (58). Es bildet sich auch bei der Oxydation von phenylhydrazinsulfonsaurem Kalium (96). Gelbe Krystalle, die in der Hitze verpuffen und sich beim Kochen mit Wasser allmählich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzen. Durch Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, wird das Salz in phenylhydrazinsulfonsaures Kalium, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3K$, übergeführt, welches deshalb auch entsteht, wenn das Diazobenzolnitrat in einen Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Kalium eingetragen wird (67, 58). Bromwasser erzeugt aus dem Diazobenzolkaliumsulfit ziemlich glatt Tribromphenol. Trägt man aber in eine gesättigte Lösung des Salzes bei 30° eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure ein, so scheidet sich fast reines Diazobenzolperbromid aus: $C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_3K + 4Br + H_2O = C_6H_5\cdot N_2\cdot Br_3 + SO_4KH + HBr$ (59).

Benzolsulfinsaures Diazobenzol, $C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Durch Fällung von Diazobenzolsalzen mit benzolsulfinsaurem Natrium, sowie durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenylbenzolsulfazid, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$, mit Quecksilberoxyd erhalten (35). Krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Tafeln des rhombischen Systems. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther. Das Salz schmilzt bei 75—76° unter Gasentwicklung; bei schnellem Erhitzen verpufft es schwach. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird es zu Phenylbenzolsulfazid reducirt.

Von den Zersetzungen der Diazobenzolsalze sind namentlich diejenigen, bei welchen die Diazogruppe durch Wasserstoff, Hydroxyl oder Halogene ersetzt wird, schon im allgemeinen Theil besprochen. Alkalien fällen, wie erwähnt, aus Diazobenzolsalzen nicht die freie Base, sondern bewirken tiefer greifende Zersetzungen. Durch verdünnte Kalilauge wird in der Kälte allmählich, schnell beim Kochen eine amorphe, harzartige, rothbraune Substanz, $C_{24}H_{18}N_2O$, ausgeschieden (5). Alkoholische Kalilauge erzeugt ausserdem noch Benzol, Diphenyl und Aldehyd (5). Verdünntes, wässriges Ammoniak scheidet, ähnlich wie Kalilauge, jene rothbraune Substanz, daneben aber Diazoamidobenzol aus. Giesst man dagegen eine gesättigte Lösung von Diazobenzolnitrat unter Abkühlung in höchst concentrirte Ammoniakflüssigkeit, so entsteht ausser jenen sich ausscheidenden Produkten eine ausserordentlich explosive Verbindung $C_{12}H_{13}N_5O$, welche beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung in schönen, gelben Prismen krystallisirt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und verdünnter Kalilauge. Diese Lösungen werden durch Kochen nicht zersetzt, während die Verbindung durch Kochen mit Säuren in Phenol, Anilin und Stickstoff zerfällt (5). Eine mit aufgeschlämmtem kohlensauren Barium versetzte Lösung von Diazobenzolnitrat zersetzt sich langsam unter schwacher Gasentwicklung, wobei sich durch Einwirkung des entstehenden Phenols auf das Diazobenzol zwei Körper aus der Klasse der Azoverbindungen bilden, nämlich Oxyazobenzol, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$, und Phenoldiazobenzol $(C_6H_5\cdot N:N)_2\cdot C_6H_3\cdot OH$ (5, 47). (Vergl. Bd. II, pag. 128, 129.)

Durch Neutralisiren von Diazobenzolchlorid mit kohlensaurem Natrium erhielt FRANKLAND (60) ausser Phenoldisazobenzol einen in Alkalien unlöslichen mikrokrystallinischen Körper, $C_{30}H_{23}N_5O$.

Durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz zu Diazobenzolnitrat in gesättigter, kalter Lösung bis zu bleibender Grünfärbung gewann GRIESS (61) ausser Azobenzol und einem braunrothen Oel eine neue Verbindung, $C_{18}H_{14}N_2$, die aus Alkohol in sehr kleinen, gelben Blättchen krystallisirt, bei 150° schmilzt und sich in höherer Temperatur ohne wesentliche Zersetzung verflüchtigt.

Trägt man schwefelsaures Diazobenzol in wässrige Schwefelkaliumlösung ein, so fällt unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein gelbes Oel nieder (5), welches vermuthlich wesentlich aus Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ besteht. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelwasserstoff oder besser von Schwefelammonium zu abgekühltem schwefelsauren Diazobenzol wird zunächst ein sehr explosiver, rothgelber Niederschlag (Diazobenzolsulfid?) erhalten, der sich bald unter Stickstoffentwicklung in ein Gemenge von Phenylsulfid und -disulfid umsetzt (62).

Alkyljodide wirken auf Diazobenzolsalze wie freier Jodwasserstoff, d. h. es wird Jodbenzol gebildet: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_4H + CH_3J = N_2 + C_6H_5J + CH_3 \cdot SO_4H$ (63).

Metallderivate des Diazobenzols (5). Das Diazobenzol und seine Homologen vermögen sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Basen zu verbinden. Die Alkaliverbindungen entstehen durch Einwirkung der sehr concentrirten Aetzlaugen auf die Diazosalze. Audere Metallderivate wurden aus jenen durch Fällung gewonnen.

Diazobenzolkalium, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$. Man trägt eine gesättigte Lösung von Diazobenzolnitrat allmählich in sehr überschüssige, höchst concentrirte Kalilauge ein und verdampft auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse wird zwischen porösen Steinen gepresst, durch Aufnehmen in absolutem Alkohol von Salpeter und nach nochmaligem Krystallisiren, Auspressen und Trocknen im Vacuum, durch Waschen mit Aether von dem rothbraunen Nebenprodukt befreit. — Weisse, perlmutterglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, begierig Kohlensäure anziehend. Die wässrige Lösung zersetzt sich bald unter Gelbfärbung und Abscheidung einer braunrothen, amorphen Substanz. Beim Erhitzen im trocknen Zustande tritt erst über 130° eine schwache Verpuffung ein. Durch die berechnete Menge Essigsäure wird aus der Kaliumverbindung das freie Diazobenzol gewonnen.

Die Barium- und die Calciumverbindung werden nur aus concentrirter Lösung des Diazobenzolkaliums als weisse, krystallinische Niederschläge erhalten.

Die Zink- und die Bleiverbindung sind unlösliche, amorphe, weisse Niederschläge.

Diazobenzolsilber, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OAg$. Grauweisser, unlöslicher Niederschlag, leicht löslich in Salpetersäure. Die Verbindung ist sehr beständig. In höherer Temperatur verpufft sie heftig. Schwefelwasserstoff zersetzt die in Wasser suspendirte Verbindung zu Schwefelsilber und freiem Diazobenzol. Ueber die trockne Verbindung geleitet verursacht Schwefelwasserstoff eine sehr heftige Explosion.

Diazobenzolquecksilber, $(C_6H_5 \cdot N_2)_2Hg$. Weisser, amorpher, sehr beständiger Niederschlag.

Substitutionsprodukte des Diazobenzols und seiner Homologen werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die substituirten Aniline erhalten. Sie zeigen im Allgemeinen, selbst im freien Zustande, grössere Beständigkeit, als die entsprechenden nicht substituirten Verbindungen, denen sie sich im Uebrigen analog verhalten.

p-Chlordiazobenzol, $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot OH$ (64). Die freie Base wurde aus ihrer Kaliumverbindung durch Essigsäure gewonnen. Sie bildet einen äusserst explosiven, gelben Niederschlag. — Ihr Platinsalz, $(C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in feinen, gelben Nadeln.

Es liefert bei der Destillation mit Soda p-Dichlorbenzol. — Das Perbromid, $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot Br_3$, bildet gelbe Prismen, das Nitrat, $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot NO_3$, kleine, weisse Blättchen.

Dichlordiazobenzol (64). — $C_6H_3Cl_2 \cdot N_2 \cdot NO_3$. — $C_6H_3Cl_2 \cdot N_2Br_3$. — $(C_6H_3Cl_2 \cdot N_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. —

p-Bromdiazobenzol, $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot OH$. Ausserst explosive, feine, gelbe Nadeln. — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot NO_3$, ziemlich beständige, weisse, rhombische Blättchen. — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot SO_4H$. — $(C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. — $C_6H_4Br \cdot N_2Cl \cdot AuCl_3$. — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Br$. — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Br_3$. — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot OK$. — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot OAg$ (64). — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot CN + CNH$ (55).

m-Bromdiazobenzol-Perbromid (65).

Dibromdiazobenzol (64), $C_6H_3Br_2 \cdot N_2 \cdot NO_3$. Feine, weisse Prismen, so beständig, dass das Salz selbst durch Eindampfen in gelinder Wärme umkrystallisirt werden kann. — $(C_6H_3Br_2 \cdot N_2 \cdot Cl)_2PtCl_4$. — $C_6H_3Br_2 \cdot N_2 \cdot Br_3$.

Tribromdiazobenzol (66), $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot NO_3$. Rhombische Tafeln, bei 85°, sowie beim Stoss verpuffend. Giebt beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig das bei 119° schmelzende, symmetrische Tribrombenzol. — $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot SO_4H$. — $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot ClBr_2$. — $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Br$. — $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Br_3$.

p-Joddiazobenzol (64), $C_6H_4J \cdot N_2 \cdot OH$. Gelber, explosiver Niederschlag. — $C_6H_4J \cdot N_2 \cdot NO_3$. — $C_6H_4J \cdot N_2 \cdot SO_4H$. — $(C_6H_4J \cdot N_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. — $C_6H_4J \cdot N_2 \cdot Br_3$.

m-Nitrodiazobenzol (64), $C_6H_4(NO_2)N_2 \cdot NO_3$. Würfelähnliche Säulchen. — $C_6H_4(NO_2)N_2Br_3$. — $[C_6H_4(NO_2)N_2 \cdot Cl]_2 \cdot PtCl_4$. —

p-Nitrodiazobenzol (64), $C_6H_4(NO_2)N_2 \cdot NO_3$. Lange Nadeln. — $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot Br_3$. — $[C_6H_4(NO_2)N_2 \cdot Cl]_2 \cdot PtCl_4$.

p-Amidodiazobenzol. Seine Salze, wie $HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}NCl$ entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze des p-Diphenylamins (159). Die freie Verbindung ist nicht isolirbar. Die verhältnissmässig sehr beständigen Salze lassen sich in reinem Zustande aus dem in Wasser ganz unlöslichen Golddoppelsalz, $HCl \cdot NH_2C_6H_4 \cdot N{:}NCl + (AuCl_3)_2$, darstellen.

p-Diazotoluol. — $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NO_3$. — $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SO_4H$. — $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br_3$. — $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ (64). — $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN + CNH$ (55).

Von dem Diazo-Azobenzol (aus Amidoazobenzol und salpetriger Säure) ist das Perbromid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br_3$, dargestellt worden (159). Es ist ein braunrother, krystallinischer Niederschlag.

Diazo-Paraleukanilin (Tridiazotriphenylmethan) (109). Das Chlorid dieser Base, $CH(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl)_3$, wurde aus salzsaurem Paraleukanilin durch Einleiten von salpetriger Säure und Fällen mit Alkohol und Aether dargestellt. Schwer krystallisirbar. Seine verdünnten Lösungen zeigen eine grünblaue Farbe, die auf Zusatz starker Säuren verschwindet. Die Zersetzung des Salzes durch Alkohol führt zum Triphenylmethan.

Diazo-Leukanilin (Tridiazodiphenyltolylmethan) (109). Das Chlorid, $CH{<}^{(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl)_2}_{C_6H_3(CH_3) \cdot N_2 \cdot Cl}$, ist aus salzsaurem Leukanilin und salpetriger Säure erhalten. Es wird durch Alkohol und Aether als hellgelbe, klebrige Masse gefällt. Sein Golddoppelsalz, $C_{20}H_{15}N_6Cl_3 + 3AuCl_3 + H_2O$, ist schwer löslich. Die Zersetzung mit Alkohol führt zu Diphenylmetatolylmethan.

Diazo-Pararosanilin (Tridiazotriphenylcarbinol) (109). Das Chlorid, $HO \cdot C(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl)_3$, ist aus salzsaurem Pararosanilin und salpetriger Säure erhalten. Sein Golddoppelsalz, $C_{19}H_{13}ON_6Cl_3 + 3AuCl_3$, bildet schwer lösliche, gelbe, krystallinische Flocken. — Beim Kochen des Chlorids mit Wasser entsteht Aurin: $C_6H_4 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2$, wobei C_6H_4 und C über O verbunden.

$$C_6H_4 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \quad (\text{Brücke } {\diagdown}O{\diagup})$$

Diazo-Rosanilin (Tridiazodiphenyltolylcarbinol) (110, 109). Chlorid: $HO \cdot C{<}^{(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl)_2}_{C_6H_3(CH_3) \cdot N_2 \cdot Cl}$. — Golddoppelsalz, $C_{20}H_{15}ON_6Cl_3 + 3AuCl_3$. Hellgelber, flockig krystallinischer Niederschlag. — Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{15}ON_6Cl_3)_2 + 3PtCl_4 + 6H_2O$. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Rosolsäure: $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \quad (\text{Brücke } {\diagdown}O{\diagup})$$

Diazo-Hydrocyanpararosanilin und Diazo-Hydrocyanrosanilin (s. 109).

Diazoderivate der Sulfonsäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe. (Sulfondiazide.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren der Aniline entstehen indifferente Körper, die als durch Wasserabspaltung aus den nicht existenzfähigen eigentlichen Diazosulfonsäuren, $C_6H_4{<}^{N:N\cdot OH}_{SO_3H}$, u. s. w. entstanden, betrachtet werden können:

$$C_6H_4{<}^{NH_3}_{SO_3H} + NO_2H = C_6H_4{<}^{N:N}_{SO_3}{>} + 2H_2O$$

Amidobenzolsulfonsäure — Benzolsulfondiazid.

Diese Körper, die »Sulfondiazide«, werden meistens als »Diazosulfonsäuren« bezeichnet. Sie geben aber mit Basen keine Salze. Ebensowenig vermögen sie sich mit Säuren zu verbinden, bilden auch keine Perbromide. Im Uebrigen verhalten sie sich den anderen Diazoverbindungen analog. So liefern sie beim Kochen mit Wasser die Sulfonsäuren der Phenole, mit Alkohol diejenigen der Kohlenwasserstoffe, mit Bromwasserstoff die gebromten Sulfonsäuren der letzteren:

$$C_6H_4{<}^{N:N}_{SO_3}{>} + H_2O = C_6H_4{<}^{OH}_{SO_3H} + N_2.$$

$$C_6H_4{<}^{N:N}_{SO_3}{>} + C_2H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot SO_3H + N_2 + C_2H_4O.$$

$$C_6H_4{<}^{N:N}_{SO_3}{>} + HBr = C_6H_4{<}^{Br}_{SO_3H} + N_2.$$

Ueber ihre Constitution s. (68).

Die Diazodisulfonsäuren oder Sulfondiazidsulfonsäuren, wie $SO_3H\cdot C_6H_3{<}^{N:N}_{SO_3}{>}$, sind wegen der unveränderten zweiten SO_3H-Gruppe wirkliche einbasische Säuren. Man erhält sie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidodisulfonsäuren, leichter ihre Salze durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die sauren amidodisulfonsauren Salze.

Aus Diamidodisulfonsäuren können durch salpetrige Säure Verbindungen erhalten werden, welche zweimal die Gruppe ${-}^{N:N}_{SO_3}{>}$ enthalten (Disulfondiazide) (79).

Diazobenzolsulfonsäuren, $C_6H_4{<}^{N:N}_{SO_3}{>}$.

p-Diazobenzolsulfonsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser suspendirte p-Amidobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure) (69) oder Eingiessen einer Lösung von p-amidobenzolsulfonsaurem und der berechneten Menge salpetrigsaurem Natrium in überschüssige, kalte, verdünnte Schwefelsäure zu erhalten (58). Farblose, kleine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 60—70°, unlöslich in Alkohol. Die trockne Verbindung wird durch Erhitzen oder Reiben, ebenso durch Einwirkung von Ammoniakgas, zu heftiger Explosion gebracht (69). Beim Kochen mit Wasser entsteht p-Phenolsulfonsäure, beim Kochen mit Alkohol Benzolsulfonsäure (69). Phosphorpentachlorid wirkt nicht ein (70).

Wird die p-Diazobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung mit irgend einem Aldehyd (Acetaldehyd, Benzaldehyd, Glyoxal, Traubenzucker u. s. w.) und einigen Körnchen Natriumamalgam zusammengebracht, so entsteht nach einiger Zeit eine violettrothe, fuchsinähnliche Färbung. (Sehr empfindliche Reaction auf Aldehyde) (71).

Mit salzsaurem Anilin zersetzt sich die p-Diazobenzolsulfonsäure in kalter, wässriger Lösung zu der unlöslichen Azoamidobenzolsulfonsäure, $SO_3H\cdot C_6H_4\cdot$

$\overset{1}{N}:\overset{1}{N}\cdot C_6H_4\cdot \overset{4}{N}H_2$, Diazobenzolchlorid und Sulfanilsäure (73): $C_6H_4\cdot SO_3\cdot N_2 + C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl = SO_3H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HCl$ und $C_6H_4\cdot SO_3\cdot N_2 + C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl = C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + C_6H_4(NH_2)\cdot SO_3H$.

m-Diazobenzolsulfonsäure (72). Kleine, röthlich gelbe Prismen, explosiv, leicht löslich in Wasser. Absoluter Alkohol zersetzt die Verbindung erst oberhalb seines Siedepunkts, Wasser schon bei 60°.

Bromdiazobenzolsulfonsäuren, $C_6H_3Br\begin{matrix}<N:N>\\<SO_3>\end{matrix}$.

1. Aus $C_6H_3\overset{4}{Br}\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{3}{S}O_3H$ (74).

2. Aus $C_6H_3\overset{6}{Br}\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{3}{S}O_3H$ (87).

Dibromdiazobenzolsulfonsäuren, $C_6H_2Br_2\begin{matrix}<N:N>\\<SO_3>\end{matrix}$.

1. Aus $C_6H_2\overset{2}{Br}\overset{6}{Br}\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{4}{S}O_3H$ (69).

2. Aus $C_6H_2\overset{4}{Br}\overset{6}{Br}\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{3}{S}O_3H$ (88). Diese letztere Dibromamidobenzolsulfonsäure wird übrigens von salpetriger Säure sehr schwer angegriffen. Mit starkem Alkohol und salpetrigsaurem Kalium erhitzt giebt sie das gelbe, krystallinische Kaliumsalz einer Säure, die als »Dibromdiazoamidobenzolsulfonsäure« bezeichnet worden ist (89):

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}<NH>\\<SO_3>\end{matrix}N\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_3K.\ (?)$$

Tribromdiazobenzolsulfonsäure, $C_6HBr_3\begin{matrix}<N:N>\\<SO_3>\end{matrix}$. Aus $C_6H\overset{2}{Br}\overset{4}{Br}\overset{6}{Br}\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{3}{S}O_3H$ (75, 87).

Tetrabromdiazobenzolsulfonsäure. Aus $C_6Br_4\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{3}{S}O_3H$ (87).

Benzoldisulfondiazid, $C_6H_2\left(\begin{matrix}N:N>\\SO_3>\end{matrix}\right)_2$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Alkohol suspendirte m-Phenylendiamin-disulfonsäure (79). Gelbliches, krystallinisches Pulver. Beim Kochen mit Wasser giebt es Resorcindisulfonsäure, beim Kochen mit Alkohol unter Druck Benzoldisulfonsäure.

Diazobenzoldisulfonsäuren, $SO_3H\cdot C_6H_3\begin{matrix}<N:N>\\<SO_3>\end{matrix}$.

1. Aus der Amidobenzoldisulfonsäure, $C_6H_3\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{2}{S}O_3H\cdot \overset{4}{S}O_3H$ (Disulfanilsäure), wird durch salpetrige Säure die entsprechende sehr unbeständige, durch Aether aus ihrer weingeistigen Lösung als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel fällbare Diazobenzoldisulfonsäure gewonnen (76). Leichter erhält man ihre Salze, indem man salpetrige Säure auf eiskalte Lösungen der sauren Salze jener Amidobenzoldisulfonsäure einwirken lässt (77).

Die Säure ist identisch mit HEINZELMANN's »β-Diazodisulfobenzolsäure« (78).

Ihr Kaliumsalz bildet mikroskopische Nadeln. Es liefert beim Kochen mit absolutem Alkohol Phenetoldisulfonsäure, $C_2H_5O\cdot C_6H_3\cdot(SO_3H)_2$.

Ammoniaksalz wasserfrei. — Barium- und Calciumsalz enthalten $2H_2O$, das Bleisalz $3H_2O$ (77, 78).

2. Die aus der α-Amidobenzol-m-Disulfonsäure, $C_6H_3\cdot \overset{5\ ?}{N}H_2\cdot \overset{1}{S}O_3H\cdot \overset{3}{S}O_3H$, erhaltene Diazobenzoldisulfonsäure (78) bildet feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, deren Lösungen sich erst beim Erhitzen zersetzen. Die trockne Verbindung verkohlt beim Erhitzen, ohne zu verpuffen.

Ammoniak- und Kaliumsalz wasserfrei. — Barium- und Bleisalz mit $3H_2O$ (78).

Bromdiazobenzoldisulfonsäure, $SO_3H\cdot C_6H_2Br\begin{matrix}<N:N>\\<SO_3>\end{matrix}$. Aus $C_6H_2\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{2}{Br}\cdot \overset{4}{S}O_3H\cdot \overset{6}{S}O_3H$ (77).

Dibromdiazobenzoldisulfonsäure, $SO_3H\cdot C_6HBr_2\begin{matrix}<N:N>\\<SO_3>\end{matrix}$ (78).

Nitrodiazobenzoldisulfonsäure, $SO_3H \cdot C_6H_2(NO_2)<^{N:N}_{SO_3}>$ (79).

Diazotoluolsulfonsäuren, $C_6H_3(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$.

1. o-Diazotoluol-p-Sulfonsäure. Aus $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}H_2 \cdot \overset{4}{S}O_4H$ (80).

Dibromderivat, $C_6HBr_2(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (80). — Nitroderivat, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (80). — Dibromnitroderivat, $C_6Br_2(NO_2)(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (80).

2. p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure. Aus $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H_2 \cdot \overset{2}{S}O_3H$ (81), vergl. (82).

Bromderivat, $C_6H_2Br(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (83). — Nitroderivat, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (83), vergl. (85). — Dinitroderivat, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (85). — Bromnitroderivat, $C_6HBr(NO_2)(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (83).

3. p-Diazotoluol-m-Sulfonsäure. Aus $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H_2 \cdot \overset{3}{S}O_3H$ (84).

Bromderivat, $C_6H_2Br(CH_3)<^{N:N}_{SO_3}>$ (84). — Nitroderivat, $C_6H_2(\overset{6}{N}O_2)(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}_2)(\overset{3}{S}O_3)$ (84).

Drei Bromdiazotoluolsulfonsäuren, bei denen die Stellung der Diazogruppe noch nicht bekannt ist, sind ausserdem von SCHÄFER (86) durch Nitriren der o-m, der p-m und der p-o-Bromtoluolsulfonsäure, Reduction der Nitroderivate und Behandeln der Amidosäuren mit salpetriger Säure dargestellt worden.

Diazoazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4<^{SO_3 \cdot N:N}_{N:N}>C_6H_4$ (73). Aus der Azoamidobenzolsulfonsäure, $\overset{4}{S}O_3H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}:\overset{1}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{N}H_2$, durch längere Einwirkung von salpetriger Säure erhalten. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in starker Kalilauge und daraus durch Säuren unverändert wieder fällbar. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und die als »Azo-p-sulfoxylbenzolphenol« bezeichnete Oxyazobenzolsulfonsäure, $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Beim anhaltenden Kochen mit Alkohol entsteht eine Azobenzolsulfonsäure. Durch Einwirkung der Diazoazobenzolsulfonsäure auf die Salze von m-Diamidobenzol oder m-Diamidotoluol werden Sulfonsäuren von Azotripelverbindungen erzeugt, wie $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ (99).

Diazoazobenzoldisulfonsäure, $C_6H_4<^{SO_3 \cdot N:N}_{N:N}>C_6H_3 \cdot SO_3H$ (73), durch Einleiten von salpetriger Säure in einen wässrigen Brei von Azoamidobenzoldisulfonsäure, ($\overset{4}{S}O_3H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}:\overset{1}{N} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{4}{N}H_2 \cdot SO_3H$), gewonnen. Durch Zusatz von Alkohol und Aether in Form kleiner, schmutzig gelber Nadeln fällbar. Liefert beim Kochen mit Alkohol eine Azobenzoldisulfonsäure.

Diazonaphtalinsulfonsäuren, $C_{10}H_6<^{N:N}_{SO_3}>$.

1. α-Diazonaphtalinsulfonsäure (105), durch salpetrige Säure aus in schwachem Alkohol suspendirter α-Amidonaphtalinsulfonsäure. Wenig lösliches, gelbes, krystallinisches Pulver.

2. γ-Diazonaphtalinsulfonsäure (106) (»Diazonaphtionsäure«). Aus der Naphtionsäure ($\alpha_1\alpha_2$), $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$. Gelbes Krystallpulver. Giebt, wie die vorige Verbindung, beim Kochen mit Wasser eine Naphtolsulfonsäure; mit Salzsäure entsteht eine Chlornaphtalinsulfonsäure, welche bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid das bei 67·5° schmelzende β-Dichlornaphtalin liefert.

Von aromatischen Diazoverbindungen, welche den Phosphorsäurerest $-PO_3H_2$ enthalten, ist nur eine einzige, die »Diazophosphenylsäure« bekannt, welche hier den Diazosulfonsäuren angereiht werden mag.

Diazophosphenylsäure. Die Salpetersäureverbindung dieser Säure: $NO_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot PO_3H_2 + 3H_2O$, erhält man, wenn man eine heisse Lösung von Amidophosphenylsäure in Salpetersäure mit salpetriger Säure behandelt, dann eindampft und die Verbindung aus heisser Salpetersäure umkrystallisirt. — Gut ausgebildete, farblose Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die wässrige Lösung ist intensiv gelb. Die Verbindung giebt bei 130° nur 2 Mol. Wasser ab, schmilzt dann bei 188° und explodirt in wenig höherer Temperatur. Sie ist auffallend beständig. Selbst beim Erhitzen mit Alkalien entwickelt sie keinen Stickstoff. Bei längerem Kochen damit entsteht eine dunkelrothe Färbung, und die Flüssigkeit enthält dann salpetersaures Natrium. Die freie Diazophosphenylsäure konnte nicht isolirt werden.

Die Salpetersäureverbindung ist eine starke zweibasische Säure. Die Salze sind gelb oder roth. $NO_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot PO_3K_2 + H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. — $NO_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot PO_3Ba + 3H_2O$. Rothgelbe, glänzende, sehr explosive Nadeln. — $NO_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot PO_3Ag_2$. Rother, amorpher Niederschlag.

Diazoamidoverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Diese Verbindungen, welche (vergl. oben) bei Einwirkung von Diazosalzen auf Aniline und somit auch bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf überschüssige, freie Aniline entstehen, sind gelbe, krystallinische Körper, unlöslich in Wasser, meistens schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, in Aether und Benzol. Beim Erhitzen verpuffen sie. Sie besitzen kaum basische Eigenschaften, vermögen indess noch Platindoppelsalze zu bilden. Das Wasserstoffatom ihrer NH-Gruppe lässt sich durch gewisse Metalle, namentlich durch Silber, ersetzen. ($C_6H_5 \cdot N:N \cdot NAg \cdot C_6H_5$ = Diazoamidobenzolsilber.) Die Halogensubstitutionsprodukte bilden besonders leicht derartige Metallverbindungen und zeigen auch darin, dass sie von alkoholischer Kalilauge leicht gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden werden, gewissermaassen das Verhalten schwacher Säuren.

Die Diazoamidoverbindungen sind weit beständiger als die einfachen Diazoverbindungen.

Ihre Zersetzungen gleichen im Allgemeinen denen der letzteren, nur mit dem Unterschiede, dass noch ein Molekül der Aminbase dabei auftritt:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5} + H_2O = N_2 + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5 \cdot NH_2}$$

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2HBr = N_2 + \underset{\text{Brombenzol.}}{C_6H_5Br} + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr$$

Manche derartige Reactionen lassen bei vorsichtiger Leitnng erkennen, dass hierbei zunächst eine Spaltung in die Aminbase und ein Diazosalz stattfindet:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2HBr = C_6H_5 \cdot N:N \cdot Br + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr.$$

Diazoamidobenzol, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anilin (4), sowie bei der Einwirkung von Anilin auf ein Diazobenzolsalz.

Darstellung. Eine wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat (1 Mol.) wird in eine alkoholische Lösung von Anilin (2 Mol.) eingetragen und die durch Eingiessen in Wasser gefällte Verbindung aus Benzol umkrystallisirt (97). —

Zu Anilin (2 Mol.), welches in seinem mehrfachen Volumen Aether gelöst ist, fügt man Amylnitrit (genau 1 Mol.) und lässt über Schwefelsäure verdunsten (27). — Vergl. (98, 102).

Harte, durchsichtige, goldgelbe Blätter oder Prismen, bei 91° zu einem rothbraunen Oel schmelzend, welches in höherer Temperatur verpufft. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und namentlich

leicht in Aether und Benzol. Das Diazoamidobenzol verwandelt sich in alkoholischer Lösung langsam, schnell bei Gegenwart von etwas Anilinsalz in Amidoazobenzol. Seine ätherische Lösung giebt auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure Diazobenzol- und Anilinsalz (KEKULÉ), auf Zusatz von ätherischer Bromlösung Diazobenzolbromid und Tribromanilin. Salpetersäurehaltige salpetrige Säure führt das Diazoamidobenzol in Diazobenzolnitrat über. Phosgen erzeugt in einer Benzollösung des Diazoamidobenzols einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser in Stickstoff, Phenol und Carbanilid zerfällt und danach Diphenyldiazobenzolharnstoff:
$\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N \\ C_6H_5 \end{matrix} > N\cdot CO\cdot N < \begin{matrix} N:N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$, oder vielmehr dessen Salzsäureverbindung (+ 2HCl) zu sein scheint (100).

Diazoamidobenzol-Platinchlorid, $(C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl)_2\cdot PtCl_4$, scheidet sich in röthlichen Nadeln aus, wenn eine alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit salzsäurehaltigem Platinchlorid versetzt wird. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht zersetzlich (4).

Diazoamidobenzol-Silber, $C_6H_5\cdot N:N\cdot NAg\cdot C_6H_5$, entsteht bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer alkoholischen Lösung von Diazoamidobenzol. Rothgelbe Nadeln.

Substitutionsprodukte des Diazoamidobenzols.

Dichlorderivat (»Diazoamidochlorbenzol«), $C_6H_4\overset{4}{Cl}\cdot\overset{1}{N}:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\overset{4}{Cl}$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von p-Chloranilin erhalten. Gelbe, bei 124·5° schmelzende Nadeln oder Blättchen (4).

Tetrachlorderivat (»Diazoamidodichlorbenzol«), $C_6H_3\cdot\overset{4}{Cl}\cdot\overset{2}{Cl}\cdot\overset{1}{N}:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_3\cdot\overset{2}{Cl}\cdot\overset{4}{Cl}$. Aus dem entsprechenden Dichloranilin. Haarfeine Nadeln. Schmp. 126·5°. Selbst in heissem Alkohol und in Aether sehr schwer löslich. Die Verbindung vermag, wie das entsprechende Bromderivat, noch eine Silberverbindung, aber nicht ein Platindoppelsalz zu bilden. Sie wird von alkoholischer Kalilauge leicht gelöst und durch Säuren wieder daraus gefällt (4).

Monobromderivat (Diazobenzol-p-Amidobrombenzol), $C_6H_5\cdot N:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\overset{4}{Br}$. Man erhält eine und dieselbe Verbindung, wenn man Diazobenzolnitrat und p-Bromanilin, oder wenn man p-Bromdiazobenzolnitrat und Anilin auf einander wirken lässt (11), vergl. (101). Nach der ersten Bildungsweise würde die obige Formel, nach der zweiten aber die Formel $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ näher liegen. Die Einwirkung von Phosgen auf die Verbindung (157), hat zu Gunsten der ersten Formel entschieden, insofern sie zu einem zusammengesetzten Harnstoff führt, der durch Erhitzen mit Wasser in Phenol und p-Dibromcarbanilid gespalten wird, der also die Zusammensetzung $\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_5\cdot N:N \end{matrix} > N\cdot CO\cdot N < \begin{matrix} C_6H_4Br \\ N:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ besitzen muss.

Gelbe Blättchen, leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Silberverbindung gelb, unlöslich. Das Platindoppelsalz bildet einen strohgelben, aus haarförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag (5).

Dibromderivat (»Diazoamidobrombenzol«), $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot\overset{4}{Br}$. Aus p-Bromanilin und salpetriger Säure. Gelbrothe, glänzende Blättchen oder Nadeln, ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Schmp. 145° (4).

Tribromderivat. Aus dem Tribromdiazobenzolnitrat, $C_6H_2\cdot\overset{1}{Br}\cdot\overset{3}{Br}\cdot\overset{5}{Br}\cdot N:N\cdot NO_3$, und Anilin. Schmp. 104° (66).

Tetrabromderivat (»Diazoamidodibrombenzol«), $C_6H_3\cdot\overset{4}{Br}\cdot\overset{2}{Br}\cdot\overset{1}{N}:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_3\cdot\overset{2}{Br}\cdot\overset{4}{Br}$. Aus dem entsprechenden Dibromanilin durch salpetrige Säure. Hellgelber, voluminöser, aus verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag. Schmp. 167·5° (4).

Hexabromderivat, $C_6H_2\cdot\overset{1}{Br}\cdot\overset{3}{Br}\cdot\overset{5}{Br}\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_2\cdot\overset{1}{Br}\cdot\overset{3}{Br}\cdot\overset{5}{Br}$. Aus einer alkoholischen Lösung des symmetrischen Tribromanilins durch salpetrige Säure. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Aus heissem Benzol krystallisirbar. Schmp. 158° (66).

Dinitroderivate. 1. $C_6H_4\cdot(\overset{3}{N}O_2)\cdot\overset{1}{N}:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4(\overset{3}{N}O_2)$. Aus m-Nitranilin durch salpetrige Säure. Kleine, rubinrothe oder rothgelbe Prismen. Schmp. 195·5° (4).

2. $C_6H_4\cdot(\overset{4}{N}O_2)\cdot\overset{1}{N}:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot(\overset{4}{N}O_2)$. Aus p-Nitranilin. Gelber, körnig krystallinischer Niederschlag. Schmp. 224·5° (4).

Diazoamidotoluole.

1. Diazoamidoparatoluol, $\overset{4}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot\overset{1}{N}:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot\overset{4}{C}H_3$. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von p-Toluidin in Aetheralkohol zu gewinnen (4). Gelbe oder rothgelbe, stark glänzende Nadeln oder Prismen. Es wird durch salzsaures p-Toluidin nur sehr schwierig [in alkoholischer Lösung gar nicht (52, 104)] in das isomere Amidoazotoluol übergeführt, doch gelingt diese Umwandlung durch zwölfstündiges Erhitzen der in p-Toluidin gelösten Verbindung mit salzsaurem p-Toluidin auf 65° (53).

Das Platindoppelsalz bildet dem Jodblei ähnliche Blätter.

2. Diazoamidoorthotoluol, $\overset{2}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot\overset{1}{N}:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot\overset{2}{C}H_3$. Diese Verbindung setzt sich im Gegensatz zu der vorigen so äusserst leicht in das Amidoazotoluol um, dass ihre Darstellung früher unmöglich schien (104). Aus absolut reinem Orthotoluidin lässt sie sich indess gewinnen. Sie bildet blassgelbe Krystalle, die sich bei vollständiger Abwesenheit von Toluidinsalz unverändert aufbewahren lassen (53).

Diazobenzol-p-Amidotoluol. Es entsteht eine und dieselbe, in schmalen gelben Blättchen krystallisirende Verbindung, einerlei ob man p-Toluidin und Azobenzolnitrat oder Anilin und p-Diazotoluolnitrat auf einander wirken lässt (5, 11), vergl. (101). Von den danach möglichen beiden Formeln $C_6H_5\cdot N:N\cdot\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot\overset{4}{C}H_3$ und $\overset{4}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot\overset{1}{N}:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ muss die erste als die richtige betrachtet werden, denn durch Einwirkung von Phosgen auf die Verbindung wurde ein Diparatolyldidiazobenzolharnstoff erhalten, welcher beim Erhitzen mit Wasser sich in Stickstoff, Phenol und symmetrischen Paraditolylharnstoff zersetzte, also die Constitution $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C_6H_4}{C_6H_5\cdot N:N}\!>\!N\cdot CO\cdot N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot CH_3}{N:N\cdot C_6H_5}$ besass (100).

Diazoamido-Pseudocumol, $C_6H_2(CH_3)_3N:N\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (163). Hellgelbe, bei 114° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, die durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Pseudocumidin und Pseudocumenol zerlegt werden.

Diazobenzolpiperidin, $C_6H_5\cdot N:N\cdot N\cdot C_5H_{10}$ (108), scheidet sich beim Zusammengiessen wässriger Lösungen von Piperidin und Diazobenzolnitrat als ein Oel aus, welches nach der Destillation mit Wasserdämpfen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Schmp. 41°.

Diazoamidonaphtalin, $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (107). Gelbliche, explosive Blättchen, die beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Naphtol und Naphtylaminsalz geben.

Gemischte Diazoamidoverbindungen mit nur einem Benzolring erhält man, wenn anstatt der primären oder secundären Aniline primäre oder secundäre Aminbasen der Fettreihe auf Diazosalze einwirken (103). Die dargestellten Verbindungen dieser Art sind ölige, mit Wasserdampf destillirbare Flüssigkeiten, die sich wie schwache Basen verhalten. Sie zeigen in ihren Reactionen vollständige Analogie mit den rein aromatischen Diazoamidokörpern. Bringt man z. B. ihre alkoholischen Lösungen mit salzsaurem Anilin zusammen, so wird nach einigen Tagen durch Wasserzusatz Amidoazobenzol gefällt, während sich in der Lösung das salzsaure Salz der nicht aromatischen Aminbase befindet:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_2H_5 + C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$$
Diazobenzoläthylamin — Salzs. Anilin — Amidoazobenzol

$$+ C_2H_5\cdot NH_2\cdot HCl$$
Salzs. Aethylamin.

Diazobenzoldimethylamin (103), $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(CH_3)_2$, scheidet sich als aromatisch riechendes Oel ab, wenn Dimethylamin mit Diazobenzolnitrat in wässriger Lösung zusammengebracht wird. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether und Alkohol, sowie in Säuren. In sehr kleinen Mengen unverändert destillirbar; bei grösseren Mengen tritt Explosion ein. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig. Ihre wässrigen Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte zu Stickstoff, Phenol und Dimethylaminsalz.

Das salzsaure Salz wird aus der ätherischen Lösung der Verbindung durch trocknes Salzsäuregas in farblosen Krystallen ausgeschieden, die sich rasch zersetzen. — Das Platindoppelsalz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. — Das pikrinsaure Salz, $C_8H_{11}N_3 + C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH$, lässt sich durch Fällen mit Pikrinsäure aus ätherischer Lösung gewinnen. Es bildet gelbe Nadeln, die in Aether schwer löslich sind, und daraus ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können.

Diazobenzoläthylamin (103), $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_2H_5$. Aus Aethylamin und Diazobenzolnitrat. Identisch damit ist das von GRIESS (5) aus Aethylamin und Diazobenzolperbromid gewonnene »Aethyldiazobenzolimid«.

Das pikrinsaure Salz gleicht dem der vorigen Verbindung.

Diazobenzoläthylazid (59), $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot C_2H_5$, fällt, gemengt mit etwas Diazobenzolimid, als gelbliches Oel nieder, wenn ein Diazobenzolsalz in eine kalte, wässrige Lösung von freiem Aethylhydrazin eingetragen wird. Löslich in Aether und in Säuren. Die Salze sind höchst unbeständig. Ihre Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen in Stickstoff, Phenol und Aethylhydrazin.

Wird die ätherische Lösung des Diazobenzoläthylazids mit überschüssigem Brom behandelt, so wird unter Zerstörung des Hydrazinrestes Diazobenzolperbromid ausgeschieden. Bei der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Eisessig und Zinkstaub tritt quantitative Spaltung in Phenylhydrazin und Aethylhydrazin ein:

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot C_2H_5 + 2H_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2.$$

Mit den Hydrazinen der aromatischen Reihe scheinen die Diazobenzolsalze keine analoge Verbindungen zu bilden (58).

Diazophenole und ihre Derivate.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidophenole ist im Allgemeinen derjenigen auf andere aromatische Amidoverbindungen analog. Es entstehen Diazophenole. Die zuerst bekannt gewordenen Diazophenole leiten sich von nitrosubstituirten Amidophenolen ab, nämlich vom Amidonitrophenol, Amidodinitrophenol und Amidonitrochlorphenol. Die aus diesen Verbindungen durch salpetrige Säure erhaltenen Produkte sind zugleich die ersten Diazoverbindungen, welche überhaupt bekannt wurden (2). Von den Diazoderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich diese nitrosubstituirten Diazophenole sehr auffällig dadurch, dass sie mit Säuren keine Salze bilden, sondern nur im freien Zustande existiren. Sie gleichen hierin den sogenannten Diazosulfonsäuren oder Sulfondiaziden, wie $C_6H_4{<}^{N:N}_{SO_3}{>}$ u. s. w. In der That stimmen sie in ihrer Constitution mit diesen überein, insofern z. B. dem freien Diazonitrophenol nicht

die Formel $C_6H_3(NO_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{<N:N\cdot OH}{<OH}$, sondern die um H_2O ärmere Formel $C_6H_3(NO_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{<N:N>}{<\ O\ >}$ zukommt. Dementsprechend ist es auch nicht möglich, etwa durch Behandeln der (nitrosubstituirten) Diazophenole mit Anilinen oder durch Behandlung der ursprünglichen entsprechenden Amidophenole mit unzureichender salpetriger Säure Diazoamidoderivate von Phenolen zu gewinnen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Amidophenoläthern, wo das Vorhandensein der Alkylgruppe eine Anhydridbildung unmöglich macht. Hier können Diazoamidoverbindungen (z. B. Diazoamidonitroanisol, $CH_3O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OCH_3$), gewonnen werden. Hier sind ferner, umgekehrt wie bei den substituirten Amidophenolen selber, die Salze der Diazoderivate (wie Diazonitroanisolnitrat, $CH_3O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot NO_3$), bekannt und auf ganz analogem Wege wie die Diazobenzolsalze darstellbar, während man wenigstens bisher die freien Basen (vielleicht $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot OH$ u. s. w.?) nicht zu isoliren vermochte.

Auffallenderweise stellen sich in letzterer Beziehung die einfachen, nicht substituirten Amidophenole (wie $C_6H_4\cdot NH_2\cdot OH$, $C_6H_3\cdot CH_3\cdot NH_2\cdot OH$) nicht ihren Nitrosubstitutionsprodukten, sondern den Amidophenoläthern an die Seite, d. h. es werden aus ihren Salzen durch salpetrige Säure leicht die Diazophenolsalze (wie Diazophenolnitrat, $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NO_3$) erhalten, während die freien einfachen Diazophenole ($HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot OH$ oder $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<N:N>}{<\ O\ >}$?) nicht bekannt sind.

Bromirte Diazophenole, denen im freien Zustande Formeln wie $C_6H_2Br_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<N:N>}{<\ O\ >}$, zukommen, vermögen trotzdem Salze zu bilden, wie $C_6H_2Br_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<N:N.Br}{<OH}$ (121).

Diazoamidoderivate kennt man bisher ebensowenig von einfachen Phenolen, wie von substituirten, sondern eben nur von Phenoläthern.

Bemerkenswerth ist eine besondere Bildungsweise, die man für das Diazo-p-Phenolnitrat kennen gelernt hat. Diese Verbindung entsteht, ausser auf dem gewöhnlichen Wege aus salpetriger Säure und p-Amidophenol, auch beim Einleiten der salpetrigen Säure in eine kalte, ätherische Lösung von Phenol (112). Ebenso entsteht jenes Diazophenolnitrat durch salpetrige Säure aus dem p-Nitrosophenol (113): $C_6H_4(OH)NO + 3NO_2H = C_6H_4(OH)N:N\cdot NO_3 + NO_3H + H_2O$, und es ist wahrscheinlich, dass auch bei jener ersten Reaction von salpetriger Säure auf Phenol zunächst Nitrosophenol etwa nach folgender Gleichung gebildet wird: $C_6H_5\cdot OH + NO_2H = C_6H_4(OH)NO + H_2O$ (113).

Die Ersetzung der N:N-Gruppe in den Diazophenolen durch Wasserstoff, Hydroxyl oder Halogene geschieht im Allgemeinen in derselben Weise, wie bei den übrigen Diazoverbindungen (z. B. Ueberführung von Diazodinitrophenol in Dinitrophenol (2), von shwefelsaurem Diazophenol in Hydrochinon (114), von Diazodinitrophenol in Joddinitrophenol (115). Auffallend ist übrigens bei den substituirten Diazophenolen häufig eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen solche Einwirkung von Wasser, Alkohol oder Säuren.

Diazophenol (-salze).

1. o-Diazophenol. Chlorid, $\overset{2}{H}O\cdot C_6H_4\cdot \overset{1}{N}:NCl$. Aus salzsaurem o-Amidophenol durch mit salpetriger Säure gesättigten absoluten Alkohol und Fällen mit Aether gewonnen. Farblose Rhomboëder (116).

$C_6H_4(OH)\cdot N:N\cdot SO_3K + H_2O$. Goldgelbe Schüppchen (119).

2. p-Diazophenol. Das Chlorid, $\overset{4}{H}O\cdot C_6H_4\cdot \overset{1}{N}:NCl$, bildet lange, farblose Nadeln, in Alkohol viel schwerer löslich, als die Orthoverbindung (116).

Das Nitrat, $\overset{4}{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}:N \cdot NO_3$, entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Phenol (112) oder p-Nitrosophenol (113). Es bildet sehr explosive Nadeln.

$HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_4H$. Nicht explosive Krystalle (112, 121). — $HO \cdot C_6H_4 \cdot N:NBr$ (121). — $(HO \cdot C_6H_4 \cdot N:NCl)_2PtCl_4$ (112, 114). — $(HO \cdot C_6H_4 \cdot N:NBr)_2 \cdot PtBr_4$ (121). — $C_6H_4(OH) \cdot N:N \cdot SO_3K$. Hellgelbe Nadeln (119).

Diazophenolsulfonsäuren (126), $C_6H_3(SO_3H){<}\overset{N:N}{O}{>}$ (+ H_2O?).

1. p-Diazophenol-o-sulfonsäure. Aus $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{4}{N}H_2)\overset{2}{S}O_3H$. Schwer löslich in kaltem Wasser, aus heissem in irisirenden, rhombischen Täfelchen krystallisirend. Sie verbindet sich nicht mit Säuren. Mit Basen bildet sie höchst unbeständige Salze. Nascirender Wasserstoff führt sie leicht in Ammoniak und Amidophenolsulfonsäure über.

2. o-Diazophenol-p-sulfonsäure. Aus $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{N}H_2)\overset{4}{S}O_3H$. Gelbliche Nadeln. Weit leichter löslich, als die vorige Verbindung.

p-Diazophenoldisulfonsäure (122). Das Kaliumsalz dieser Säure, $C_6H_2(SO_3K)_2{<}\overset{N:N}{O}{>}$, wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dasjenige der Amidophenoldisulfonsäure erhalten, welche neben Sulfanilsäure bei der Reduction der Oxyazobenzoltrisulfonsäure entsteht. Es bildet kleine, schwefelgelbe Nadeln, die in der Hitze nur schwach verpuffen. Durch Kochen mit Alkohol, selbst unter Druck, wird es nur sehr langsam zersetzt, viel leichter durch Kochen mit Wasser und namentlich mit Bromwasserstoffsäure. Die Zersetzung durch Wasser führt zu dem Kaliumsalz einer Hydrochinondisulfonsäure, welche von den beiden bekannteren (Ann. 110, pag. 195 und 146, pag. 43) verschieden ist.

p-Diazomethylphenol (-salze) (p-Diazoanisolsalze) wurden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die mit Wasser angerührten Salze des p-Anisidins, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gewonnen. Sie sind sehr beständig. Ihre Lösungen lassen sich in gelinder Wärme verdampfen. Erst bei sehr anhaltendem Kochen, schneller beim Erhitzen im Rohr auf 140°, entsteht Methylhydrochinon und Hydrochinon (117).

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_4H$. Nicht explosive Krystalle. — $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$. Explosive, flache Nadeln.

p-Diazoäthylphenol (118). Die Salze liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Monäthylhydrochinon.

$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N:NCl$. Zerfliessliche Nadeln. — $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_4H$. Aeusserst leicht lösliche, lange Nadeln.

Diazodichlorphenol, $C_6H_2Cl_2{<}\overset{N:N}{O}{>}$ (119). Aus $C_6H_2 \cdot \overset{1}{Cl} \cdot \overset{3}{Cl} \cdot \overset{4}{N}H_2 \cdot \overset{5}{O}H$ und salpetriger Säure. Fällt aus wässriger Flüssigkeit als gelbbraunes, flockiges Pulver nieder. Aus Alkohol krystallisirbar. Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien ($C_6H_2Cl_2(OH) \cdot N:N \cdot SO_3K$?).

Diazodibromphenole, $C_6H_2Br_2{<}\overset{N:N}{O}{>}$ (121).

1. Ein p-Diazodibromphenol wird aus der Lösung irgend eines p-Diazophenolsalzes durch Bromwasser als gelber, sehr lichtempfindlicher Niederschlag gefällt. Dasselbe entsteht ebenfalls beim Kochen des salpetersauren p-Diazophenols mit verdünnter Bromwasserstoffsäure: $6C_6H_4(OH) \cdot N:N \cdot NO_3 + 9HBr = 3C_6H_2Br_2{<}\overset{N:N}{O}{>} + 3C_6H_4(OH) \cdot N:NBr + 3NO_2 + 3NO + 9H_2O$. — Es lässt sich aus heissem Wasser und Weingeist krystallisiren, wird selbst durch

Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Bei 137° verpufft es. Beim Kochen mit Chlorcalciumlösung bei 120° entsteht Dibromhydrochinon.

Mit Säuren bildet dieses p-Diazodibromphenol krystallisirbare Salze, wie $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:NBr$. — $(HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:NBr)_2 \cdot PtCl_4$. — $HO \cdot C_6H_2Br_2N:N \cdot SO_4H$.

Mit saurem, schwefligsaurem Natrium entsteht $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:N \cdot SO_3Na + 2H_2O$.

Diesem p-Diazodibrombenzol sehr ähnlich, wahrscheinlich damit identisch, ist dasjenige, welches durch Erhitzen des Tribromdiazobenzolnitrats, $C_6H \cdot \overset{2}{Br} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{6}{Br} \cdot N:N \cdot NO_3$, mit Benzol auf 40—50° erhalten wurde (66).

2 Mit Zinn und Salzsäure giebt das p-Diazodibromphenol Salmiak und das salzsaure Salz eines p Amidodibromphenols. Letzteres soll mit salpetriger Säure ein zweites Diazodibromphenol liefern, welches weder mit der vorigen, noch mit der folgenden Verbindung identisch ist (121).

3. o-Diazodibromphenol entsteht unter theilweise tiefergreifender Zersetzung beim Zusatz von Bromwasser zu salzsaurem o-Diazophenol. Orangerother, krystallinischer Körper. Weniger beständig, als die Paraverbindung. Die Salze werden schon durch Wasser zersetzt.

Diazodibromäthylphenol-Nitrat, $C_2H_5O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:N \cdot NO_3$, und Diazotribromäthylphenol-Nitrat, $C_2H_5O \cdot C_6HBr_3 \cdot N:N \cdot NO_3$ (127). Aus Di- und Tribromorthoamidophenetol. Die Salze gehen beim Kochen mit Wasser nicht in die Derivate des Brenzkatechins über, sondern in Dibromphenetol (Siedepunkt 268°) resp. Tribromphenetol (Schmp. 72·5°).

Diazonitrophenol, $C_6H_3(NO_2)\mathord{<}^{N:N}_{O}\mathord{>}$ (2). Aus $C_6H_3 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{2}{N}H_2 \cdot \overset{4}{N}O_2$ in ätherischer Lösung durch salpetrige Säure. Bräunlich gelbe, körnige Masse, sehr schwer und nur unter theilweiser Zersetzung löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether. Kalte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht ohne Zersetzung; Wasser fällt es daraus wieder als rothen, flockigen Niederschlag. Bei 100° explodirt es sehr heftig.

Diazonitroanisol. Das Nitrat, $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot NO_3$, aus salpetersaurem Nitroanisidin dargestellt, bildet kleine, farblose Blättchen, die sich beim Kochen mit Wasser nur schwer zersetzen (120).

$[CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2)N:NCl]_2 . PtCl_4$ krystallisirt aus siedendem Wasser in orangerothen Nadeln. — $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2)N:NBr_3$. Gelbe Blättchen.

Diazoamidonitroanisol, $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OCH_3$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte, alkoholische Lösung von freiem Nitroanisidin (4). Mikroskopische, gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit starker Salzsäure unter Stickstoffentwicklung in salzsaures Nitroanisidin und anscheinend Oxynitranisol zersetzt.

Diazodinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_2\mathord{<}^{N:N}_{O}\mathord{>}$. Aus Amidodinitrophenol (Pikraminsäure) (2). Krystallisirt aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, in schönen, messinggelben Blättchen, die in höherer Temperatur heftig explodiren. Es wird von concentrirten Mineralsäuren ohne Zersetzung gelöst und von rauchender Salzsäure selbst bei tagelangem Kochen nicht angegriffen. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Beim Erwärmen mit Alkohol und kohlensaurem Kalium entsteht Dinitrophenol.

Diazochlornitrophenol, $C_6H_2Cl(NO)_2\mathord{<}^{N:N}_{O}\mathord{>}$. Aus $C_6H_2 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{4}{N}O_2 \cdot \overset{6}{N}H_2$ (2). Grosse, braunrothe Säulen, schwer löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Verpufft erst über 100°.

Diazo-Parakresol. Aus $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)\cdot\overset{3}{N}H_2\cdot\overset{4}{O}H$ (123). Nur das schwer lösliche Platindoppelsalz ist dargestellt.

Diazodinitro-Metakresol, $C_6H(CH_3)(NO_2)_2{<}\overset{N:N}{O}{>}$, ist zweifellos die aus Dinitroamidokresol durch salpetrige Säure gewonnene, aber für eine Diazoamidoverbindung erklärte Substanz (122). Goldgelbe, bei 160° heftig explodirende Blättchen.

Diazothymol (124). Das Sulfat, $(C_3H_7)(CH_3)\cdot C_6H_2(OH)\cdot N:N\cdot SO_4H$, bildet sehr beständige, weisse Krystalle.

Chlordiazothymol (125). Das Chlorid, $(C_3H_7)(CH_3)\cdot C_6HCl(OH)\cdot N:NCl$, krystallisirt aus Aetheralkohol in langen, farblosen, in der Hitze verpuffenden Nadeln.

Als »Diazoresorcin« ist eine nicht zu den Diazoverbindungen, sondern zu den Azofarbstoffen gehörende Substanz bezeichnet worden, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ätherische Resorcinlösung entsteht (129, 154). Dagegen kennt man wirkliche Diazoderivate des Nitro- und des Dinitroresorcins:

Diazonitroresorcin, $C_6H_2(NO_2)(OH{<}\overset{N:N}{O}{>}$ (130). Aus Nitroamidoresorcin durch salpetrige Säure. Brauner, aus Alkohol krystallisirbarer Niederschlag.

Diazodinitroresorcin, $C_6H(NO_2)_2(OH){<}\overset{N:N}{O}{>}$ (130). Aus Nitro- oder Dinitroamidoresorcin durch überschüssige salpetrige Säure. Ausgesprochene Säure. Sie kann aus ihrem Kaliumsalz durch concentrirte Schwefelsäure in gelben, triklinen Krystallen erhalten werden.

Das Kaliumsalz, $C_6H(NO_2)_2\cdot OK{<}\overset{N:N}{O}{>}$, krystallisirt in feinen, gelben Nadeln oder aus verdünnter Lösung mit $1H_2O$ in braunen, blau schillernden Prismen. Sehr explosiv. Giebt beim Erwärmen mit Kalilauge unter Entweichen des Stickstoffs Isodinitroresorcin und Tetranitrodiresorcin.

Von dem Anthrachinon (Diphenylendiketon) leitet sich ein

Diazoanthrachinon ab, dessen schwer lösliches Nitrat, $C_{14}H_7O_2\cdot N:N\cdot NO_3$, durch salpetrige Säure aus α-Amidoanthrachinon gewonnen wurde. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Wasser m-Oxyanthrachinon (131).

Diazo- und Diazoamidoderivate der aromatischen Säuren.

Aus den Säureverbindungen der aromatischen Amidosäuren werden durch salpetrige Säure diejenigen der Diazosäuren erzeugt.

Die freien Amidosäuren liefern bei jener Einwirkung die Diazoamidosäuren.

$$\underset{\text{Salpeters. Amidobenzoësäure.}}{CO_2H\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot NO_3H} + NO_2H = \underset{\text{Salpeters. Diazobenzoësäure.}}{CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NO_3} + 2H_2O.$$

$$\underset{\text{Amidobenzoësäure.}}{2CO_2H\cdot C_6H_4\cdot NH_2} + NO_2H = \underset{\text{Diazoamidobenzoësäure.}}{CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H} + 2H_2O.$$

Die Reaction der salpetrigen Säure auf aromatische Diamidosäuren verläuft in verschiedener Weise, je nach der Stellung der Amidogruppen (151, 159). Von den vier isomeren Diamidobenzoësäuren verhalten sich diejenigen, in denen sich die beiden Amidogruppen in Orthostellung zu einander befinden, — $C_6H_3\cdot\overset{1}{C}O_2H\cdot\overset{2}{N}H_2\cdot\overset{3}{N}H_2$ und $C_6H_3\cdot\overset{1}{C}O_2H\cdot\overset{3}{N}H_2\overset{4}{N}H_2$ — darin übereinstimmend, dass die Lösungen ihrer Salzsäureverbindungen, einerlei ob überschüssige Salzsäure enthaltend, oder nicht, auf Zusatz von salpetrigsaurem Salz die sehr schwer löslichen, krystallinischen »Azimidobenzoësäuren«, $CO_2H\cdot C_6H_3{<}\overset{N}{\underset{N}{|}}{>}NH$, ausscheiden.

Wirkt salpetrigsaures Natrium in geringem Ueberschuss auf die neutrale Salzsäureverbindung der Diamidobenzoësäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}O_2H \cdot N\overset{3}{H}_2 \cdot N\overset{6}{H}_2$, in welcher also die beiden Amidogruppen in Parastellung zu einander stehen, so wird nur eine dieser Amidogruppen angegriffen, und es entsteht eine Amidodiazobenzoësäure, $NH_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup N:N \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup \end{smallmatrix}$ (159). Bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure wird statt dessen unter Stickstoffentwicklung eine rothbraune, amorphe Substanz ausgeschieden (151).

Endlich giebt die m-Diamidobenzoësäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}O_2H \cdot N\overset{3}{H}_2 \cdot N\overset{5}{H}_2$, in nicht zu verdünnter Lösung mit salpetriger Säure einen braunrothen, amorphen Niederschlag, der in Alkalien löslich und durch Säuren wieder fällbar ist. Dieser Niederschlag ist Triamidoazobenzoësäure: $CO_2H \cdot C_6H_3(NH_2)N:N \cdot C_6H_2(NH_2)_2 CO_2H$ (159).

Noch bei sehr grosser Verdünnung ist die Bildung dieses Körpers an einer gelben Färbung der Flüssigkeit erkennbar. [Nachweisung und colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure (152).]

Hinsichtlich des Verhaltens von Triamidosäuren liegt nur die Angabe vor, dass salzsaure Triamidobenzoësäure mit salpetrigsaurem Salz unter Gasentwicklung einen ziegelrothen Niederschlag giebt (153).

Wie die Diazoderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe verbinden sich die Diazosäuren mit einwerthigen Säureresten zu salzartigen, explosiven Körpern, von denen namentlich die meistens gut krystallisirenden Nitrate bekannt sind. Die hierin sich zeigende basische Eigenschaft der Diazosäuren überwiegt so sehr ihren durch die Carboxylgruppe bedingten Säurecharakter, dass Metallsalze der Diazosäuren sich nicht darstellen lassen. Dagegen sind Ester von Diazosäuren bekannt, in welchen gleichzeitig ein Alkyl an die Carboxylgruppe und ein Säurerest an die Diazogruppe gebunden ist, wie $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$ (Salpetersäure-Diazobenzoesäure-Aethylester).

Ferner können die Säureverbindungen der Diazosäuren selber den einwerthigen Carbonsäurerest hergeben, der mit einem zweiten Molekül der Diazosäure eine salzartige Verbindung eingeht, wie in dem [von Griess (132) anders gedeuteten sogen. »Seminitrat« der Diazobenzoesäure (133): $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot (CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3)$.

Die aus den Säureverbindungen durch Alkali gefällten freien Diazosäuren sind höchst unbeständige Körper. Wahrscheinlich entspricht ihre Zusammensetzung nicht der Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N:N \cdot OH \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$, sondern der um H_2O ärmeren $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N:N \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup \end{smallmatrix}$.

Nitrirte Diazosäuren, wie $C_6H_3(NO_2) \begin{smallmatrix} \diagup N:N \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup \end{smallmatrix}$, sind viel beständiger (146).

Die Diazosäuren und ihre Substitutionsprodukte erleiden durch Wasser, Alkohol und die Halogenwasserstoffsäuren ganz analoge Umwandlungen, wie die Diazobenzole, lassen sich also leicht in Oxysäuren oder halogensubstituirte Säuren überführen. Sie setzen sich ferner, ganz wie die Diazobenzolsalze, mit Amidoverbindungen zu Diazoamidoverbindungen um:

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzoesäure}}{CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3} + \underset{\text{Amidobenzoesäure}}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H}$$
$$= \underset{\text{Diazoamidobenzoesäure.}}{CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H} + NO_3H$$

Bei der analog verlaufenden Reaction von Diazosäuren auf Aniline werden

dieselben Verbindungen erhalten, wie durch Einwirkung der entsprechenden Diazobenzole auf die Amidosäuren (5, 11), während man isomere Verbindungen erwarten sollte:

$CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot NO_3 + C_6H_5 \cdot NH_2 =$ $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5 + NO_3H$
Salpeters. Diazobenzoesäure Amidobenzol »Amidobenzol-Diazobenzoesäure«.

oder?

$C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot NO_3 + CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 =$ $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}N \cdot C_6H_5 + NO_3H$
Salpeters. Diazobenzol Amidobenzoesäure »Diazobenzol-Amidobenzoesaure«.

Man muss hier also in einem der beiden Fälle eine Umlagerung oder richtiger in beiden einen Verlauf der Reaction in zwei Phasen annehmen, ähnlich wie z. B. bei der Entstehung eines und desselben Bromdiazoamidobenzols einerseits aus Bromanilin und Diazobenzolnitrat, andererseits aus Anilin und Bromdiazobenzolnitrat, vergl. oben (101).

Die einerseits aus p-Diazobenzoesäure und m-Amidobenzoesäure und andererseits aus m-Diazobenzoesäure und p-Amidobenzoesäure entstehenden Diazoamidosäuren fand GRIESS nicht identisch (134).

Bei der Einwirkung der Diazosäuren auf Phenole entstehen Azofarbstoffe (155).

Diazobenzoesäuren. Ihre sehr explosiven Nitrate, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot NO_3$, erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure in die betreffende, mit mässig verdünnter Salpetersäure zu einem Brei angerührte Amidobenzoesäure, Zusatz von Alkohol und Fällen durch Aether.

1. o-Diazobenzoesäure (132). Das Nitrat bildet farblose, rhombische oder sechsseitige Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Wasser Salicylsäure. Beim Kochen mit alkoholischer schwefliger Säure entsteht Orthosulfobenzoesäure (137).

Das »Seminitrat«, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot NO_3$, wird durch wiederholtes Lösen des Nitrats in Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether erhalten, sowie direkt durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoesäure (132, 135).

Perbromid, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot NBr_3$. Aus dem Nitrat durch eine Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure fällbar (136).

o-Diazobenzoesäure-p-Nitrophenolat, $\overset{2}{C}O_2H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}{:}N \cdot \overset{1}{O}C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)$. Aus dem Nitrat der Diazosäure durch concentrirte, schwach alkalische Lösung von p-Nitrophenol und Zusatz von Essigsäure erhalten (165). Krystallisirt aus Alkohol in fast weissen, explosiven Blättchen. Beim Kochen mit Wasser entstehen unter Stickstoffentwicklung Salicylsäure und p-Nitrophenol.

Ein Amidoderivat der o-Diazobenzoesäure, nämlich $\overset{3}{N}H_2 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} \overset{6}{N}{:}N \\ \overset{1}{C}O_2 \end{matrix} \right\rangle$,

oder aber ein Amidoderivat der m-Diazobenzoesäure, nämlich $\overset{6}{N}H_2 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} \overset{3}{N}{:}N \\ \overset{1}{C}O_2 \end{matrix} \right\rangle$,

ist die nach der Stellung der Diazo- zur Amidogruppe als »Para-Amidodiazobenzoesäure« bezeichnete Säure, welche aus der Diamidobenzoesäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}O_2H \cdot \overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{6}{N}O_2$, durch salpetrige Säure erhalten wird (159). Sie bildet lange, feine Nadeln oder schmale, vierseitige Blättchen von messinggelber Farbe und stark bitterem Geschmack, welche lufttrocken $3H_2O$ enthalten. In der Hitze explodiren sie. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, wenig in heissem Alkohol, gar nicht in Aether. Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung zersetzt sich die Verbindung unter Bildung eines braunrothen Körpers. Sie reagirt nicht sauer und verbindet sich nicht mit Basen, wohl aber mit Säuren.

Salzsäureverbindung, $(C_7H_5N_3O_2)_2 \cdot HCl$. Sechsseitige Blättchen. — Platindoppel-

salz, $[(C_7H_5N_3O_2)_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$. Schwer lösliche, gelbe, rhombische Blättchen. — Golddoppelsalz, $(C_7H_5N_3O_2)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Dunkelgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln. — Perbromid, gelber, krystallinischer Niederschlag.

2. m-Diazobenzoesäure (138). Aus der Lösung des Nitrats wird durch Alkalien die freie Säure als eine sich sehr bald zersetzende gelbe Masse gefällt. Ihre Säureverbindungen geben beim Kochen mit Wasser m-Oxybenzoesäure. Aus dem Sulfat wird durch Erwärmen mit wenig concentrirter Schwefelsäure eine Sulfooxybenzoesäure erhalten. Wird eine wässrige Lösung des Nitrats in der Kälte mit kohlensaurem Barium oder Calcium behandelt, so entsteht eine Oxyazobenzoesäure.

Nitrat, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$ (138). Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Sulfat, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_4H$ (132). Sehr leicht lösliche, lange, schmale Blätter. — »Basisches Sulfat« (132), $(C_7H_4N_2O_2)_5 \cdot (SO_4H_2)_2$? Durch wiederholtes Lösen des Sulfats in Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether in kleinen Nadeln erhalten. — Platindoppelsalz, $(CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:NCl)_2PtCl_4$ (138). Gelbe Prismen. — Golddoppelsalz, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:NCl \cdot AuCl_3$ (139). — Perbromid, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N:NBr_3$. Gelbe Prismen (136). — m-Diazobenzoesäure-Kaliumsulfit, $CO_2H.C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3K$. Aus dem Nitrat und neutralem schwefligsauren Kalium (132). Schmale, hellgelbe Blätter. Giebt mit Zinn und Salzsäure m-Hydrazinbenzoesäure.

m-Diazobenzoesäure-Aethylester. Das Nitrat, $C_2H_5O \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$ (138), wird durch salpetrige Säure aus m-Amidobenzoesäureester erhalten. Es liefert beim Kochen mit Wasser m-Oxybenzoesäureester. Das Golddoppelsalz des Esters krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen.

Von dem m-Diazobenzaldehyd ist ein Zinndoppelsalz, $(CHO \cdot C_6H_4 \cdot N:NCl)_2 \cdot SnCl_4$, durch Behandlung von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Salzsäure und Zusatz von salpetrigsaurem Natrium gewonnen worden (156). Unlösliche, weisse Nadeln. Schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser entsteht m-Oxybenzaldehyd.

m-Diazobenzamid. Das Nitrat, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$ (138), entsteht durch salpetrige Säure aus m-Amidobenzamid in alkoholisch ätherischer Lösung. Weisse, explosive Nadeln. Giebt beim Kochen mit Wasser m-Oxybenzoesäureamid. Bildet ein Platindoppelsalz.

m-Diazohippursäure. Das Nitrat, $(CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$ (140), aus m-Amidohippursäurenitrat durch salpetrige Säure erhalten, krystallisirt in farblosen, explosiven Prismen. Mit Wasser gekocht liefert es m-Oxyhippursäure (141). Platin- und Golddoppelsalz sind krystallisirbar. Das Perbromid bildet gelbe Prismen.

m-Diazobenzonitril. Das Nitrat, $CN \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NO_3$ (142), aus m-Amidobenzonitril bei Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure gewonnen, krystallisirt in schwer löslichen, explosiven Nadeln. Beim Kochen des Sulfats mit Wasser entsteht m-Oxybenzoesäurenitril. — Das Perbromid bildet gelbrothe Prismen.

Tribrom-m-Diazobenzoesäure. Das Nitrat, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H\overset{2}{Br}\overset{4}{Br}\overset{6}{Br} \cdot \overset{3}{N}:N \cdot NO_3$ (143), wurde durch Eintragen der Tribromamidobenzoesäure in rauchende Salpetersäure, Aufkochen der Lösung und Fällen mit Wasser erhalten. Explosive Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Salpetersäure.

3. p-Diazobenzoesäure. Das Nitrat (144) bildet farblose, sehr explosive Prismen. — Perbromid (145).

m-Nitro-p-Diazobenzoesäure, $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}\diagup N:N \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup\end{matrix}$ (146). Durch Eintragen der entsprechenden Nitroamidosäure in kalten, mit salpetriger Säure fast gesättigten absoluten Alkohol in hellgelben, explosiven Blättchen erhalten. In kaltem Alkohol fast unlöslich.

m-Nitro-m-Amido-p-Diazobenzoesäure, $C_6H_2(NO_2)(NH_2)\begin{matrix}\diagup N:N \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup\end{matrix}$ (147). Aus $C_6H_2(\overset{3}{N}O_2)(\overset{4}{N}H_2)(\overset{5}{N}H_2) \cdot \overset{1}{C}O_2H$. Messinggelbe, in kaltem Alkohol schwer lösliche Krystalle, die sich beim Kochen mit Säuren nicht zersetzen, beim Erhitzen mit Ammoniak Stickstoff entwickeln.

Diazoamidoderivate der Benzoesäure.

m-Diazo-m-Amidobenzoesäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{3}{N}:N \cdot \overset{3}{N}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}O_2H$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von m-Diazobenzoesäurenitrat und m-Amidobenzoesäure (134), daher auch, wenn man salpetrige Säure in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von m-Amidobenzoesäure einleitet, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrt (148, 135). Orangerothe, mikroskopische Prismen oder Körner, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Bei 180° verpuffend. Die Verbindung ist eine ausgesprochene zweibasische Säure, zersetzt kohlensaure Salze, löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren, auch durch Essigsäure, unverändert wieder gefällt. Starke Salzsäure spaltet sie beim Erhitzen in m-Chlorbenzoesäure, m-Amidobenzoesäure und Stickstoff. Brom-, Jod- und Fluorwasserstoffsäure wirken analog. Durch freies Chlor oder Brom wird die Säure in substituirte Benzoesäuren übergeführt. Durch Kochen mit Jod und Wasser wurde eine Jodoxybenzoesäure erhalten (135). Mit Jodcyan oder Aethyljodid entsteht bei 100° m-Jodbenzoesäure (149). Gewöhnliche Salpetersäure liefert Trinitrooxybenzoesäure. Rauchende Salpetersäure zersetzt unter Feuererscheinung. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Benzoesäure. Schweflige Säure liefert m-Sulfobenzoesäure.

Das Ammoniaksalz und die Alkalisalze zersetzen sich leicht in wässriger Lösung. Beim Kochen entsteht neben Amidobenzoesäure eine durch Salzsäure als rothes, amorphes Pulver fällbare Säure, $C_{14}H_{10}O_5$ (135).

Ammoniaksalz, $C_{14}H_9N_3O_4(NH_4)_2$. Mikroskopische Nadeln. — Kalium- und Natriumsalz krystallisiren in Warzen. — Barium- und Calciumsalz sind gelblich weisse, schwer lösliche Niederschläge. Silber- und Kupfersalz sind unlöslich.

Methylester (135). Gelbe Krystalle. Schmp. 160°.

Aethylester (135). Haarfeine, gelbe Nadeln. Schmp. 144°.

p-Diazo-p-Amidobenzoesäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{N}:N \cdot \overset{4}{N}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}O_2H$ (150). Orangegelbes Krystallpulver, selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löslich.

m-Diazo-p-Amidobenzoesäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{3}{N}:N \cdot \overset{4}{N}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}O_2H$. Aus m-Diazobenzoesäurenitrat und p-Amidobenzoesäure (134).

p-Diazo-m-Amidobenzoesäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{N}:N \cdot \overset{3}{N}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}O_2H$. Aus p-Diazobenzoesäurenitrat und m-Amidobenzoesäure (134).

Von der o-Diazo-o-Amidobenzoesäure ist nur das Chlorsubstitutionsprodukt $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3\overset{5}{Cl} \cdot \overset{2}{N}:N \cdot \overset{2}{N}H \cdot C_6H_3\overset{5}{Cl} \cdot \overset{1}{C}O_2H$ bekannt, welches durch salpetrige Säure aus der betreffenden Amidochlorbenzoesäure als rothgelbes Krystallpulver erhalten wurde (149).

m-Diazoamidobenzol-Monocarbonsäure, $C_{13}H_{11}N_3O_2$. Die beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Diazobenzolnitrat und m-Amidobenzoesäure (5) entstehende Säure ist identisch mit derjenigen, die sich auf gleiche Weise aus Anilin und m-Diazobenzoesäure bildet (11). Sie kann danach entweder »Diazobenzol-m-Amidobenzoesäure«, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, oder »m-Amidobenzol-Diazobenzoesäure«, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, sein. Vergl. übrigens (157). Sie bildet einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, aus welchem sie in kleinen Blättchen oder Körnern krystallisirt.

Die Lösung in Ammoniak oder Alkalien giebt mit allen Schwermetallen unlösliche Niederschläge. Das Platindoppelsalz fällt aus ätherischer Flüssigkeit in gelblich weissen, rundlichen Blättern nieder. —

Aethylester. Aus Diazobenzolnitrat und m-Amidobenzoesäureester. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Sein Platindoppelsalz bildet einen weissgelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag.

p-Brom-m-Diazoamidobenzolcarbonsäure, $C_{13}H_{10}BrN_3O_2$. Aus Diazo-p-Brombenzolnitrat und m-Amidobenzoesäure (64).

m-Diazo-m-Amidoparatoluylsäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3(\overset{4}{C}H_3) \cdot \overset{3}{N}:N \cdot \overset{3}{N}H \cdot C_6H_3(\overset{4}{C}H_3) \cdot \overset{1}{C}O_2H$ (135). Gelbe, mikroskopische Prismen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Von den Salzen sind diejenigen der Alkalien leicht löslich. Das Bariumsalz ist ein gelblicher, unlöslicher Niederschlag. Das Silbersalz wird gelatinös gefällt.

Diazoamidocuminsäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3(C_3\overset{4}{H}_7)\overset{3}{N}:N \cdot \overset{3}{N}H \cdot C_6H_3(C_3\overset{4}{H}_7)\overset{1}{C}O_2H$ (135). Gelbe, mikroskopische Prismen oder Blättchen, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Bariumsalz amorph. Silbersalz gelber, amorpher Niederschlag.

Diazo-Isophtalsäure (167).

Nitrodiazohydrozimmtsäure. Nitrat: $CO_2H \cdot CH_2 \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot C_6H_3(\overset{3}{N}O_2) \cdot \overset{4}{N}:N \cdot NO_3$ (168).

Diazoamidobromhydrozimmtsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot C_6H_3\overset{3}{Br} \cdot \overset{4}{N}:N \cdot \overset{4}{N}H \cdot C_6H_3\overset{3}{Br} \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (169).

Diazozimmtsäuren. 1. o-Diazozimmtsäure. Nitrat: $CO_2H \cdot CH:\overset{1}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{N}:N \cdot NO_3$ (170, 169). In kaltem Wasser schwer lösliche, kurze, explosive Prismen. Relativ sehr beständig. In alkalischer Lösung wird die Diazosäure selbst beim Kochen nicht zersetzt. In schwefligsaurem Natrium löst sie sich leicht zu $C_9H_7O_2 \cdot N_2 \cdot SO_3Na$.

2. m-Diazozimmtsäure. Nitrat: $CO_2H \cdot CH:\overset{1}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{3}{N}:N \cdot NO_3$ (169). Lange, platte, sehr explosive Nadeln, leicht löslich in Wasser, weniger in verdünnter Salpetersäure.

3. p-Diazozimmtsäure. Chlorid: $CO_2H \cdot CH:\overset{1}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{N}:NCl$ (169). Lange, breite Nadeln, beim Erhitzen nur schwach verpuffend.

Beim Kochen mit Wasser liefern die Diazozimmtsäuren die drei Cumarsäuren. Ueber andere Umsetzungen s. (169, 171).

Diazonitrosooxindol. Das Chlorid, $ClN:\overset{4}{N} \cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}\overset{1}{C}H(NO)\\ \overset{2}{N}H\end{matrix}\right\rangle CO$ (172), ist aus p-Amidooxindol und Amylnitrit gewonnen. Goldgelbe Nadeln.

Diazosalicylsäure, $HO \cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:N\\ CO_2\end{matrix}\right\rangle$ (oder $CO_2H \cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:N\\ O\end{matrix}\right\rangle$?), feine Nadeln, die sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lassen, aber bei längerem Kochen damit in Stickstoff und Salicylsäure zerfallen. Die Verbindung löst sich in Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Das salzsaure Salz sowie das Platindoppelsalz werden schon durch Wasser zersetzt.

Diazoamidoanissäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot (O\overset{4}{C}H_3) \cdot C_6H_3 \cdot \overset{3}{N}:N \cdot \overset{3}{N}H \cdot C_6H_3(O\overset{4}{C}H_3) \cdot \overset{1}{C}O_2H$ (135). Gelbes oder grüngelbes, selten krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$C_{16}H_{13}N_3O_6K_2 + 2H_2O$. Goldgelbe, mikroskopische Blättchen. — $C_{16}H_{13}N_3O_6Na_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe, sechsseitige Täfelchen. — Die Salze der alkalischen Erden und der Schwermetalle sind unlösliche oder schwer lösliche gelbgrüne, gelatinöse Niederschläge. —

Aethylester, $C_{16}H_{13}N_3O_6(C_2H_5)_2$. Lange, schmale, gelbrothe Blättchen, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. — Methylester dem vorigen ähnlich.

Anhang.

Diazoimide und Azimidoverbindungen.

Die Diazoperbromide werden, wie schon erwähnt, durch Behandlung mit Ammoniak in Verbindungen übergeführt, die man als »Diazoimide« bezeichnet, und für welche die einwerthige Gruppe $-N\left\langle{N \atop N}\right.$ charakteristisch ist.

Mit diesen Diazoimiden isomer sind die »Azimidoverbindungen«, welche die zweiwerthige Gruppe $\left.{-N \atop -N}\right\rangle NH$ enthalten und durch Behandlung der aromatischen Orthodiamidoverbindungen mit salpetriger Säure gewonnen werden.

$C_6H_5\cdot N\left\langle{N \atop N}\right.$ Diazobenzolimid — $C_6H_4\left\langle{N \atop N}\right\rangle NH$ Azimidobenzol.

$CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N\left\langle{N \atop N}\right.$ Diazobenzoesäureimid — $CO_2H\cdot C_6H_3\left\langle{N \atop N}\right\rangle NH$ Azimidobenzoesäure.

Nach der angegebenen Constitution gehören diese beiden Klassen von Verbindungen nicht mehr zu den eigentlichen Diazoverbindungen; sie sollen aber wegen der nahen Beziehungen zu den letzteren hier angefügt werden.

Diazoimide.

Man erhält diese von GRIESS (5), entdeckten Verbindungen aus den Diazoperbromiden durch Behandlung mit kaltem, wässrigen Ammoniak. Die Reaction ist eine ganz allgemeine. Mit Ausnahme der Diazosulfonsäuren (Sulfondiazide), welche keine Perbromide bilden, lassen sich somit sämmtliche Diazoverbindungen in die entsprechenden Diazoimide überführen.

Constitution. Von den beiden Formeln $C_6H_5\cdot\overset{III}{N}:\overset{V}{N}:\overset{III}{N}$ und $C_6H_5\cdot N\left\langle{N \atop N}\right.$, welche für das Diazobenzolimid in Betracht kommen können, wurde die letztere schon wegen der verhältnissmässig grossen Beständigkeit der Verbindung und wegen ihrer durch nascirenden Wasserstoff bewirkten Reduction zu Ammoniak und Anilin von KEKULÉ (177) für die wahrscheinlichste erklärt. Sie wurde dann ausser Zweifel gestellt durch die von E. FISCHER (175) beobachtete Entstehung des Diazobenzolimids aus dem Nitrosophenylhydrazin durch einfache Wasserabspaltung: $C_6H_5\cdot N\left\langle{NH_2 \atop NO}\right. = H_2O + C_6H_5\cdot N\left\langle{N \atop N}\right.$.

Das aus Diazobenzolperbromid und Aethylamin erhaltene »Aethyldiazobenzolimid« (5), welches als Aethylderivat des Diazobenzolimids mit der obigen Formel des letzteren nicht vereinbar sein würde, war in Wirklichkeit das »Diazobenzoläthylamin«, $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_2H_5$ (103).

Diazobenzolimid, $C_6H_5\left\langle{N \atop N}\right.$. Trägt man Diazobenzolperbromid in wässriges Ammoniak ein, so wird es unter erheblicher Wärmeentwicklung zu Bromammonium und dem als schweres, noch braun gefärbtes Oel ausfallenden Diazobenzolimid zersetzt (5): $C_6H_5\cdot NBr\cdot NBr_2 + 4NH_3 = C_6H_5\cdot N\cdot N(=N) + 3NH_4Br$.

Durch Destillation mit Wasserdampf und schliesslich im Vacuum lässt es sich reinigen. — Nitrosophenylhydrazin spaltet sich in wässriger Lösung schon in der Kälte freiwillig in Diazobenzolimid und Wasser (s. oben). Schneller verläuft die Spaltung beim Erhitzen, doch muss dann die Flüssigkeit zur Vermeidung secundärer Zersetzungen stark alkalisch gemacht werden (175).

Darstellung. Rohes, salzsaures Phenylhydrazin wird in 15 Thln. Wasser gelöst und zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung allmählich überschüssiges salpetrigsaures Natrium hinzugefügt. Man erhitzt dann am aufsteigenden Kühler langsam zum Kochen, nimmt nach dem Aufhören der Gasentwicklung das ausgeschiedene Diazobenzolimid in Aether auf und reinigt es schliesslich durch Destillation im Wasserdampfstrom (176).

Auch durch Umsetzung von Diazobenzolsalzen mit Phenylhydrazin oder dessen Salzen in wässriger Lösung wird neben Anilin Diazobenzolimid erzeugt: $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot N:NCl = C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + C_6H_5N_3$. Es bildet sich endlich, wenn eine Lösung von Diazobenzolsulfat und salzsaurem Hydroxylamin in kalte, verdünnte Sodalösung eingetragen wird: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_4H + NH_4OCl = C_6H_5N_3 + SO_4H_2 + HCl + H_2O$ (176).

Schweres, blassgelbes Oel von sehr charakteristischem, betäubendem, aromatisch-ammoniakalischem Geruch, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser nur spurweise löslich. Mit Wasserdampf und ebenfalls bei Wasserbadhitze im Vacuum ist es unzersetzt flüchtig, während es sich bei dem Versuch der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unter Explosion zersetzt. Concentrirte Salzsäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung.

Starke Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es unter Zersetzung. Nascirender Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) reducirt das Diazobenzolimid in alkoholischer Lösung zu Ammoniak und Anilin: $C_6H_5 \cdot N_3 + 4H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2NH_3$.

Substitutionsprodukte des Diazobenzolimids werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden substituirten Diazobenzolperbromide erhalten (64):

$C_6H_4\overset{1}{Cl} \cdot \overset{4}{N_3}$. Leicht schmelzbare Krystalle. — $C_6H_4\overset{1}{Br} \cdot \overset{4}{N_3}$. Bei 20° schmelzende Schuppen, explosiv, aber mit Wasserdampf destillirbar. — $C_6H_3 \cdot \overset{1}{Br}\overset{3}{Br} \cdot \overset{4}{N_3}$. Bei 62° schmelzende Nadeln. — $C_6H_2\overset{1}{Br}\overset{3}{Br}\overset{5}{Br}N_3$. Schmp. 59° (66). — $C_6H_4\overset{1}{J} \cdot \overset{4}{N_3}$. Gelblich weisse, mit Wasserdampf flüchtige Krystalle von aromatischem Geruch. — $C_6H_4(N\overset{1}{O_2}) \cdot \overset{3}{N_3}$. Bei 52° schmelzende, weisse Nadeln. — $C_6H_4(N\overset{1}{O_2}) \cdot \overset{4}{N_3}$. Gelbe Blättchen. Schmp. 71°.

Diazonitroanisolimid, $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2)N_3$ (120). Gelbe Nadeln.

Diazo-Azobenzolimid, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ (159). Aus dem Perbromid des Diazo-Azobenzols. Hellgelbe, explosive Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Diazoïmide der Benzoesäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot N\langle{}^{N}_{\|}{}_{N}$ (145).

o-Diazobenzoesäureimid. Lange Nadeln. Schmp. 145°. Schon bei 100° sublimirend. In siedendem Wasser ziemlich leicht löslich.

m-Diazobenzoesäureimid. Dünne Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in siedendem Wasser. Schmp. 160°. Die Verbindung entsteht auch (neben Diazobenzolimid, Amidobenzoesäure und Anilin), wenn Diazobenzolnitrat auf m-Hydrazinbenzoesäure, oder wenn umgekehrt m-Diazobenzoesäurenitrat auf Phenylhydrazin einwirkt (132).

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag.

p-Diazobenzoesäureimid. Dünne Blättchen. Schmp. 185°.

m-Diazobenzonitrilimid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ (142). Krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln. Schmp. 57°.

Diazohippursäureimid (145). — Diazoanissäureimid (145).

Azimidoverbindungen.

Als Azimidoverbindungen bezeichnet GRIESS (45) die den Diazoïmiden isomeren Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthodiamidoverbindungen.

Constitution. Frühere Annahmen gingen dahin, dass in diesen Verbindungen der zweiwerthige Atomcomplex $\begin{matrix}-NH\diagdown\\-N{:}N\diagup\end{matrix}$ (178), oder dass darin neben einer Amidogruppe eine Diazogruppe enthalten sei (44), wonach also das Azimidobenzol, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH\diagdown\\\diagdown N{:}N\diagup\end{matrix}$, oder aber $C_6H_3(NH_2)\begin{matrix}\diagup N\\ \| \\\diagdown N\end{matrix}$ sein würde.

Dem gegenüber zeigte GRIESS (45), dass in den Azimidoverbindungen die Gruppe $\begin{matrix}-N\diagdown\\ | \quad NH,\\-N\diagup\end{matrix}$ für das Azimidobenzol somit die Formel $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ | \quad NH\\\diagdown N\diagup\end{matrix}$ angenommen werden muss. Sein Beweis gründet sich namentlich auf die Thatsachen, dass die beiden Nitrouramidobenzoesäuren, $\overset{1}{C}O_2H\cdot C_6H_3\begin{matrix}\diagup \overset{3}{N}O_2\\\diagdown \overset{4}{N}H\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$ und $\overset{1}{C}O_2H\cdot C_6H_3\begin{matrix}\diagup \overset{3}{N}H\cdot CO\cdot NH_2\\\diagdown \overset{4}{N}O_2\end{matrix}$, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge unter Bildung von Kohlensäure in eine und dieselbe Azimidobenzoesäure übergeführt werden, und dass in ganz analoger Weise auch die beiden entsprechenden Amidouramidobenzoesäuren mit salpetriger Säure eine und dieselbe Azimidouramidobenzoesäure, $CO_2H\cdot C_6H_3\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ | \quad N\cdot CO\cdot NH_2\\\diagdown N\diagup\end{matrix}$, liefern.

(Von den beiden früheren Ansichten würde die erste die Entsehung je zweier isomerer Säuren, wie $\overset{1}{C}O_2H\cdot C_6H_3\begin{matrix}\diagup \overset{3}{N}H\diagdown\\\diagdown \overset{4}{N}{:}N\diagup\end{matrix}$ und $\overset{1}{C}O_2H\cdot C_6H_3\begin{matrix}\diagup \overset{3}{N}{:}N\diagdown\\\diagdown \overset{4}{N}H\diagup\end{matrix}$, verlangen, während nach der zweiten eine Azimidosäure überhaupt nicht entstehen könnte.)

Durch Zinn und Salzsäure werden die Azimidoverbindungen zu Diamidoverbindungen und Ammoniak reducirt (45).

Azimidobenzol, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ | \quad NH\\\diagdown N\diagup\end{matrix}$ (44). Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf eine sehr verdünnte schwefelsaure Lösung von o-Diazoamidobenzol erhalten. Weisse, perlmutterglänzende Nadeln. Schmp. 98·5°.

Azimidonitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ | \quad NH.\\\diagdown N\diagup\end{matrix}$ Diese am längsten bekannte Azimidoverbindung wurde aus o-Diamidonitrobenzol durch salpetrige Säure erhalten (179). Lange, glänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, bei 211° schmelzend, in etwas höherer Temperatur unter nur theilweiser Zersetzung sublimirbar. Die Verbindung reagirt sauer, löst sich leicht in Alkalien oder Ammoniak und bildet krystallisirbare Salze:

Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)\langle N_2 \rangle NK$. Flache, alkalisch reagirende Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Kalilauge. — Ammoniaksalz, Nadeln, die das Ammoniak leicht verlieren. — Silbersalz, weisser, amorpher Niederschlag, der schon bei gelindem Erhitzen verpufft.

Azimidotoluol, $C_6H_3(CH_3):N_3H$ (44). Aus dem o-Diamidotoluol, $\overset{1}{C}H_3 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{4}{N}H_2$. Krystallisirt aus Toluol in grossen, farblosen, toluolhaltigen Prismen, die an der Luft, schneller über Schwefelsäure, unter Abgabe ihres Toluolgehalts zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Verbindung schmilzt bei 83° und ist bei 323° ohne erhebliche Zersetzung destillirar. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Toluol, etwas schwerer in Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° oder mit Wasser auf 200° wird sie nicht verändert. Sie zeigt den Charakter einer schwachen Base, löst sich sehr leicht in concentrirter Salzsäure und liefert beim Verdampfen dieser Lösung ein krystallinisches Salz, welches aber schon durch Wasser zersetzt wird.

Das Platindoppelsalz lässt sich aus Salzsäure in schönen, goldgelben Prismen krystallisirt erhalten.

Azimidophenylurethan, $C_6H_4\langle N_2 \rangle N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (180). Entsteht als Niederschlag beim Vermischen ziemlich concentrirter Lösungen von salzsaurem o-Amidophenylurethan und salpetrigsaurem Kalium. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 73° schmelzen.

Azimidobenzoesäuren, $CO_2H \cdot C_6H_3\langle N_2 \rangle NH$ (51, 151, 45, 159). Diese Säuren entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure aus denjenigen beiden Diazobenzoesäuren, in welchen die beiden Amidogruppen sich in der Orthostellung zu einander befinden.

Starke, einbasische Säuren, deren Salze meistens gut krystallisiren. Von rauchender Salpetersäure scheinen sie selbst in der Wärme nicht verändert zu werden.

1. β-Azimidobenzoesäure. Aus $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3 \cdot \overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{4}{N}H_2$. Kurze, weisse Nadeln, sehr schwer in heissem, nur spurweise in kaltem Wasser löslich. Nur zum kleinen Theil unzersetzt sublimirbar (51).

2. γ-Azimidobenzoesäure. Aus $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{N}H_2 \cdot \overset{3}{N}H_2$. In heissem Wasser etwas leichter lösliche, lange, haarfeine, seideglänzende Nadeln (51).

Die beiden Azimidobenzoesäuren entstehen auch aus den entsprechenden Azimidouramidobenzoesäuren durch Kochen mit Wasser. Letztere Säuren werden aus den betreffenden beiden Amidouramidobenzoesäuren durch salpetrige Säure gewonnen:

Azimidouramidobenzoesäuren, $CO_2H \cdot C_6H_3\langle N_2 \rangle N \cdot CO \cdot NH_2$.

1. β-Säure. Sowohl aus der β-Amidouramidobenzoesäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3(\overset{4}{N}H_2) \cdot \overset{3}{N}H \cdot CO \cdot NH_2$, wie aus der isomeren δ-Säure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3(\overset{3}{N}H_2) \cdot \overset{4}{N}H \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten.

2. γ-Säure. Aus der γ-Amidouramidobenzoesäure, $\overset{1}{C}O_2H \cdot C_6H_3(\overset{2}{N}H_2) \cdot \overset{3}{N}H \cdot CO \cdot NH_2$.

O. Jacobsen.

Dichte.*) Einleitung. Dichte und specifisches Gewicht werden häufig als gleichbedeutende Grössen angesehen, eine Ansicht, die indess nicht richtig ist.

Die Dichte eines Körpers ist die Masse der Volumeneinheit; das specifische Gewicht ist dagegen das Gewicht der Volumeneinheit; also der Druck, den die Masseneinheit in Folge der Schwerkraft auf ihre Unterlage ausübt. Dabei wird als Einheit der Dichte und des specifischen Gewichtes Masse und Gewicht der Volumeneinheit eines bestimmten Körpers von bestimmter Temperatur und unter bestimmtem Druck gewählt. Bei festen und flüssigen Körpern wird als Normalkörper Wasser von 4° C. angenommen, auf diesen sollte das specifische Gewicht bei allen Angaben reducirt werden, um so die einzelnen Werthe ohne weitere Umrechnungen vergleichbar zu machen.**)

Bei Gasen dient als Vergleichssubstanz Wasser von 4° C. oder Luft oder Wasserstoff bei einem Druck von 760 Millim. und bei 0° C. Zu besonderen Betrachtungen setzt man auch das specifische Gewicht des Wasserstoffs gleich zwei.

In absolutem Maasse ist das specifische Gewicht, da es einen Druck unter dem Einfluss der Schwere darstellt, g mal grösser als die Dichte, eine Masse; dabei bezeichnet g die Beschleunigung durch die Schwere, die auf alle Körper gleich wirkt. Dichte und specifisches Gewicht sind also einander proportional und werden dadurch, dass beide auf Wasser = 1 bezogen werden, numerisch gleich. Die Bestimmung der einen Grösse giebt daher auch die andere.

Aus der Dichte leiten sich andere Grössen von grosser Bedeutung ab. —

Als Molekularvolumen oder specifisches Volumen***) definirt man das Volumen, welches ein durch das Molekulargewicht eines Körpers bestimmtes Gewicht einnimmt. Der reciproke Werth der Dichte d giebt das Volumen v der Gewichtseinheit; dieses, multiplicirt mit dem Molekulargewicht M, giebt das Molekularvolumen V, so dass

$$V = \frac{M}{d} = vM.$$

Da bei vielen Verbindungen das Molekulargewicht eine sehr grosse Zahl ist, so werden kleine Fehler in der Bestimmung der specifischen Gewichte sehr stark vergrössert, und wenn sie bei ersteren sich erst in den Decimalstellen finden, hier schon in den Einheiten zeigen. Procentisch bleibt der Fehler natürlich der gleiche.

Multiplicirt man das reciproke specifische Gewicht statt mit dem Molekulargewicht eines Elementes mit dem Atomgewicht, so erhält man das Atomvolumen.***)

---

*) 1) VAN DER WAALS, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes deutsch von F. ROTH, Cap. 12. 1881. 1a) K. ONNES, Abh. kgl. Akad. d. Wetensch. Amsterdam 1881. Beibl. 5, pag. 718. 1b) MENDELEJEFF, Chem. Ber. 17, Ref. pag. 129. 1884; Beibl. 8, pag. 477. 2) T. E. THORPE und A. W. RÜCKER, J. Chem. Soc. 45, pag. 135. 1884; Beibl. 8, pag. 478. 3) AVENARIUS. J. Russ. Phys. Chem. Ges. 16, pag. 242 u. 249. 1884; Beibl. 8, pag. 806, s. dort auch die Polemik hierüber.

**) Um aus dem direkt erhaltenen specifischen Gewicht das auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum reducirte specifische Gewicht zu erhalten, muss eine Correctur angebracht werden. Ist (vergl. auch E. MACH, Carl. Rep. 7, pag. 317, 1871) λ die auf Wasser bezogene Dichte der Luft (sie ist nahezu = 0·0012), Q die Dichte des Wassers, das zur Beobachtung gedient hat, und ist s das direkt bestimmte specifische Gewicht, so wird das wahre specifische Gewicht S. $S = s(Q - \lambda) + \lambda$.

***) Wir werden stets den Ausdruck Molekularvolumen und Atomvolumen benutzen, da mit dem Prädikat »specifisch« belegte Eigenschaften sich meist auf die Gewichtseinheit beziehen. In diesem Sinn wird auch neuerdings wieder der Ausdruck specifisches Volumen benutzt, es ist das Volumen der Gewichtseinheit. Mit SCHIFF die Ausdrücke Molekularsphäre und Atomsphäre zu benutzen, scheint uns nicht zweckmässig. Vergl. Bd. 1, pag. 148.

Das Molekularvolumen stellt aber nicht den Raum dar, welchen die Moleküle selbst einnehmen, sondern in ihm ist auch noch der zwischen den Molekülen befindliche von gewöhnlicher Materie freie Raum enthalten. Die experimentell bestimmte Dichte ist ja nicht diejenige der Moleküle selbst, d. h. der Quotient aus ihrer Masse durch das von ihnen eingenommene Volumen, sondern der Quotient aus ihrer Masse durch den von ihnen selbst eingenommenen Raum plus den zwischen ihnen liegenden Räumen,*) worauf schon BERZELIUS hinwies.

Das Molekularvolumen giebt daher offenbar nur dann ein relatives Maass für die Volumina der Moleküle verschiedener Körper, wenn entweder die sämmtlichen Moleküle genau aneinander liegen (dann müssten wir eine continuirliche Raumerfüllung durch Materie annehmen), oder wenn das Gesammtvolumen bei allen Körpern genau das gleiche Vielfache des Volumeninhalts der Moleküle selbst ist. Temperaturen und Drucke, bei denen man ehesten einfache Beziehungen erwarten könnte, hat man früher als entsprechende Zustände bezeichnet. Für die festen Körper sollten es die Schmelzpunkte, für die Flüssigkeiten die Temperaturen sein, bei denen ihre Dämpfe gleiche Spannkräfte besitzen, also z. B. die Siedepunkte.

Aber erst durch die Untersuchungen von VAN DER WAALS (1) und ONNES (1a) haben wenigstens für die Flüssigkeiten unter gewissen Bedingungen die entsprechenden Zustände, die er übereinstimmende nennt, eine scharfe Bestimmung erhalten, während wir für die festen Körper noch keine sicheren Anhaltepunkte haben.

Nach der VAN DER WAALS'schen Theorie ist bei übereinstimmenden Zuständen für alle Körper, wenn wieder v das Volumen der Gewichtseinheit, M das Molekulargewicht ist

$$\frac{vM}{b} = \text{const.}, \quad \text{oder} \quad vM = \text{const.}\, b.$$

Da aber die Grösse b für alle Körper ein gleiches Vielfaches von dem Volumen der Moleküle in der Gewichtseinheit darstellt, so ist vM hier dem Volumen der Moleküle bei allen Körpern in gleicher Weise proportional, giebt also ein relatives Maass für dasselbe. Die Siedepunkte, wie sie unter Atmosphärendruck erhalten werden, entsprechen ungefähr übereinstimmenden Zuständen; es ist daher auch erklärlich, dass die bei ihnen bestimmten Molekularvolumina Regelmässigkeiten zeigen, welche die bei beliebigen Temperaturen, etwa bei 0° ermittelten, nicht aufweisen.

Beim Siedepunkt besitzen z. B. die Essigsäure und das isomere Methylformiat nahezu dieselben Molekularvolumina 63·5—63·8 und 63·4, während dies bei der Temperatur 0° nicht der Fall ist, hier sind sie 55·6—55·8 und 60·1. Aehnliches gilt auch von anderen Isomeren.

Die Dichte ist mit dem eben entwickelten Begriffe von Molekularvolumen eine der wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Körper; sie darf aber nicht, wie aus dem obigen hervorgeht, blos bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt werden, sondern innerhalb möglichst weiter Temperaturgrenzen. Dies geschieht, wenn einmal für eine Temperatur die Dichte gegeben ist, durch die Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten**), vergl. Bd. I, pag. 156.

*) Die mittlere Dichte der Moleküle selbst und der sie umgebenden Aetherhülle lässt sich aus den unter Aggregatzustand, pag. 153, gegebenen Daten berechnen, aus denen das Verhältniss der von den Molekülen eingenommenen Raumes und dem Gesammtvolumen folgt. Es ergiebt sich z. B. die wirkliche Dichte des Luftmoleküles zu 7. —

**) T. E. THORPE und A. W. RÜCKER (1b) haben im Anschluss an MENDELEJEFF (2) zu zeigen gesucht, dass, wenn V_0 und V_t die Volumina, D_0 und D_t die Dichten bei 0° und $t°$

Man kann nach der Bestimmung der Molekularvolumina die Frage stellen, ob sich dieselben als Summe der Volumina der in ihnen enthaltenen Atome darstellen. Ist z. B. eine Verbindung $A_a + B_b + C_c + D_d \ldots$ gegeben ($ABCD$ sind die Zeichen für die Elemente, und die Indices geben an, wie oft deren Atome in der Verbindung enthalten sind) mit dem Molekularvolumen V, und ist letzteres gleich der Summe der einzelnen Atomvolumina, so kann man folgende Gleichung aufstellen:

$$V = [av_A + bv_B + cv_C + \ldots\ldots].$$

Dabei bezeichnen $v_A v_B \ldots\ldots$ die Volumina, welche den Atomen der Elemente $ABC \ldots\ldots$ zukommen. Um die Werthe von $v_A v_B \ldots\ldots$ zu bestimmen, vergleicht man die Molekularvolumina von Verbindungen, in denen a, b, c verschiedene Werthe haben. Event. bestimmt man auch zunächst das Molekularvolumen einer Gruppe $A_a B_b$. Dies ist z. B. der Fall, wenn man die Molekularvolumina der einzelnen Glieder einer homologen Reihe von einander subtrahirt. Dann erhält man die Molekularvolumina von CH_2. Eine Vergleichung der Aldehyde mit den Säuren liefert $v(O)$, eine Vergleichung von Oxyden und Sulfiden hieraus dann $v(S)$. Hat man das Atomvolumen des Wasserstoffs gefunden, so folgen diejenigen des Chlors, Broms, Jods etc. aus den Haloidsubstitutionsprodukten. Auf einige specielle Beispiele werden wir später zurückkommen. Zu beachten ist bei diesen Berechnungen stets, ob die Art der Bindung der Elemente in den betreffenden Verbindungen eine gleiche ist oder nicht, ob Doppelbindungen (Lücken nach Brühl) auftreten u. s. f.

Wir wollen gleich hier bemerken, dass die oben aufgestellte Gleichung durchaus keine allgemeine Gültigkeit hat, davon ganz abgesehen, dass die einzelnen Elemente meist nicht mit dem Atomvolumen in die Verbindung eintreten, welches ihnen im unverbundenen Zustande zukommt. Das Atomvolumen eines Elementes in einer Verbindung bezeichnet Schröder als eine Stere (s. w. u.). Körper von gleichem Molekularvolumen, nennt er isoster. Haben die Molekularvolumina analoger Paare gleiche Differenzen, so spricht er von Parallelosterismus.

Methoden zur Bestimmung der specifischen Gewichte.

Specifisches Gewicht der festen Körper.*)

1. Die einfachste Methode wäre genau abgemessene Volumina der festen Körper herzustellen und diese zu wägen, indess ist dies nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich. Nichtsdestoweniger ist ein solches Verfahren hin und wieder empfohlen worden (3).

---

bedeuten, T_1 die absolute kritische Temperatur, $T = 273 + t$ und a eine Constante ist, die Gleichung gilt:

$$\frac{V_0}{V_t} = \frac{aT_1 - T}{aT_1 - 273} \quad \text{und} \quad \frac{D_t}{aT_1 - T} = \frac{D_0}{aT_1 - 273}.$$

Bei einer grossen Zahl von Substanzen ist a sehr nahe gleich 2, nämlich ($1{\cdot}97 \pm 0{\cdot}05$), daraus folgt:

$$\frac{V_0}{V_t} = \frac{2T_1 - T}{2T_1 - 273} \quad \text{und} \quad \frac{D_t}{2T_1 - T} = \frac{D_0}{2T_1 - 273}.$$

Die Dichte einer Flüssigkeit ist sehr nahe proportional der Zahl, die man erhalt, wenn man die absolute Temperatur von der doppelten kritischen abzieht. Weiter folgt aber:

$$T_1 = \frac{TV_t - 273}{a(V_t - 1)}.$$

Stellt sich bei weiteren Untersuchungen heraus, dass a wirklich für alle Körper den gleichen Werth besitzt, so liefert der Ausdehnungscoefficient ein bequemes Mittel zur Berechnung der kritischen Temperaturen.

Gegen diese Betrachtungen sind neuerdings Bedenken von Avenarius (3) u. A. erhoben worden.

*) 3) A. Gannal, Mondes 47, pag. 158. 1878; Beibl. 3, pag. 254. S. F. Peckham, Chem. News 39, pag. 97. 1879; Beibl. 3, pag. 771. 1879. Rumann, C. Bl. [2] 10, pag. 716. 1879;

2. Man wägt den Körper und wirft ihn in eine calibrirte, theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllte Röhre, aus der Volumänderung der Flüssigkeit ergiebt sich das Volumen (v) des Körpers und hieraus und aus seinem Gewicht p unmittelbar das specifische Gewicht $s = \frac{p}{v}$ (4).

Eventuell kann man auch durch Anbringen seitlicher Ansatzröhren und besonderer Vorrichtungen, durch die ein Stöpsel bis zur selben Stelle aufgezetzt wird, die Volumänderung in vergrössertem Maasse erscheinen lassen. Solche Verfahren haben z. B. P. GISEVIUS (5), BRÜGELMANN (6), PHIPSON (6a), J. J. DOBBIE und J. B. HUTCHESON (6b) u. A. vorgeschlagen. Diese Methoden sind aber nicht sehr genau.

Den Apparat von AL BIRUNI (6c), bei dem die verdrängte Flüssigkeit aus einem seitlich angesetzten Rohr ausfliesst und gewogen wird, haben ECKFILDT und DUBOIS (7) in etwas anderer Form angewandt.

3. Man verwendet das Archimedische Princip, nach dem ein Körper in einer Flüssigkeit so viel an Gewicht verliert, als das von ihm verdrängte Flüssigkeitsvolumen wiegt.

Man wägt dazu den Körper für sich, sein Gewicht sei P. Er wird dann an einem dünnen Faden oder besser an einem dünnen Draht an dem einen Ende des Wagebalkens aufgehängt und in Wasser getaucht, das Gewicht von Draht und Körper zusammen sei P_1, dann entfernt man den Körper, wägt den Draht, während er ebenso weit in die Flüssigkeit eintaucht, wie wenn er den Körper trägt;*) sein Gewicht sei P_2. $P_1 - P_2$ ist dann das Gewicht des Körpers im Wasser, $P-(P_1 - P_2)$ sein Gewichtsverlust und

$$s = \frac{P}{P-(P_1 - P_2)}.$$

Löst sich der zu untersuchende Körper im Wasser, so bestimmt man seinen Gewichtsverlust in einer Flüssigkeit, in der er nicht löslich ist und hat diesen dann mit dem specifischen Gewicht

Beibl. 4, pag. 82. 4) H. SCHIFF, LIEB. Ann. 107, pag. 59. 1858; PHIPSON, DINGL. J. 166, pag. 79. 1862; G. OSANN, POGG. Ann. 106, pag. 334. 1859. 5) GISEVIUS, Inaug.-Diss. Bonn 1882. Beibl. 7, pag. 324. 6) BRÜGELMANN, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 178. 1882; Beibl. 6, pag. 417. 6a) L. PHIPSON, DINGL. J. 166, pag. 79. 1862. 6b) J. J. DOBBIE u. J. B. HUTCHESON, Phil. Mag. [5] 17, pag. 459—462. 1884; Beibl. 8, pag. 679. 6c) AL BIRUNI, J. of. the Americ. Oriental. Soc. 6, pag. 54. 1858. 7) ECKELDT u. DUBOIS, SILL. J. [2] 22, pag. 294. 1856. BOUDRÉAUX, Mondes 47, pag. 379. 1878; Beibl. 3, pag. 234. 7a) STOLBA, ERDMANN's J. 97, pag. 503. 1866. 8) GADOLIN, POGG. Ann. 106, pag. 213. 1859. 9) G. TSCHERMAK, Wien. Ber. 47, pag. 294. 1863. 9a) N. KHANONIKOFF, J. of the Americ. oriental. Soc. 6, pag. 86 ff. 1858. 10) RAIMONDI, C. R. 43, pag. 437. 1856; CH. EMY, C. R. 43, pag. 618. 1856 (darnach hat AUBERTIN diese Methoden schon 1835 angegeben). 11) CH. LANGBERG, POGG. Ann. 106, pag. 299. 1859. 12) BUGUET, J. de Phys. [1] 9, pag. 93—94. 1880. 13) JOLLY, Münchener Ber. 1864, Bd. 1, pag. 162; S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 2, pag. 496. 1871. 14) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 17, pag. 983. 1882. 18) FLECK, POGG. Ann. 113, pag. 160. 1861. 19) MOHR, POGG. Ann. 113, pag. 655. 1861. 20) G. v. PIOTROWSKI, POGG. Ann. 114, pag. 591. 1861. 21) SAY, GILBERT's Ann. 2, pag. 230. 1799; Ann. Phys. 23, pag. 1. 1797; VOLPICELLI, Arch. de Gen. 26, pag. 347. 1857. 22) KOPP, LIEBIG, Ann. [2] 35, pag. 17. 1840. 23) REGNAULT, POGG. Ann. 66, pag. 445. 1845; Ann. Chim. Phys. [3] 14, pag. 207. 24) FR. RÜDORFF, WIED. Ann. 6, pag. 288. 1879. 25) A. PAALZOW, WIED. Ann. 13, pag. 332. 1881. 26) GRASSI, DINGL. J. 104, pag. 428. 1847. 27) F. SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 116, pag. 279. 1862. 28) CHURCH, Min. Mag 1877, pag. 237; THOULET, Bull. Soc. chim. 1879, pag. 17; V. GOLDSCHMIDT, N. Jb. f. Min. 1881; Beibl. 5, pag. 161. 29) C. ROHRBACH, WIED. Ann. 20, pag. 169. 1883. 30) R. BRÉON, C. R. 90, pag. 626. 1880; Beibl. 4, pag. 305. 31) SONSTADT, Chem. News 29, pag. 127. 1874. 32) D. KLEIN, C. R. 93, pag. 318. 1881; Beibl. 5, pag. 754. 33) SERRA CARPI, C. R. 64, pag. 659. 1867. 33a) J. THOULET, C. R. 99, pag. 1072. 1884. 33b) J. L. ANDREAE, KOLBE, J. 30, pag. 312. 1884.

*) Eine direkte Berechnung des Gewichtsverlustes des Drahtes aus seinen Dimensionen ist deshalb nicht statthaft, weil die capillar an ihm emporsteigende und bei benetzenden Flüssigkeiten ihn nach unten ziehende Flüssigkeitsmenge mit in Betracht kommt, deren Gewicht eventuell grösser sein kann als der Gewichtsverlust des Drahtes.

der betreffenden Flüssigkeit in Bezug auf Wasser zu multipliciren, um die entsprechende Grösse für Wasser zu finden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich auf den meisten Körpern aus Salzlösungen Salz condensirt und so ihr specifisches Gewicht zu gross erscheinen lässt (3a).

Als Flüssigkeit für lösliche Körper benutzt STOLBA (7a) und J. L. ANDREAE (33b) eine gesättigte Lösung derselben.

GADOLIN (8) und G. TSCHERMAK (9) äquilibriren zunächst in der Luft an einer zweiarmigen Wage, deren beide Arme getheilt sind, den zu untersuchenden Körper durch einen andern von bekanntem specifischem Gewicht (einen Läufer), tauchen dann, GADOLIN beide, G. TSCHERMAK nur den zu untersuchenden in Wasser und verschieben den Läufer so lange, bis wieder Gleichgewicht vorhanden ist. Aus den Verschiebungen lässt sich ohne Weiteres das Verhältniss der specifischen Gewichte ermitteln. Eine derartige Methode haben übrigens nach arabischen Quellen schon ARCHIMEDES und seine arabischen Nachfolger (9a) angewandt.

Statt den Gewichtsverlust eines Körpers beim Eintauchen in Wasser zu bestimmen, kann man auch die ersterem gleiche Gewichtszunahme ermitteln (10), die ein auf einer Wagschaale stehendes, mit Wasser gefülltes Gefäss erfährt, wenn man den betreffenden Körper in dasselbe eintaucht.

4. Man legt den Körper einmal auf den oberen Teller einer NICHOLSON'schen Senkwage (s. Fig. 77) und dann in die untere Schaale und bestimmt die Gewichte P_1 und P_2, die auf den oberen Teller in beiden Fällen gelegt werden müssen, damit die Senkwage gleich tief einsinke, dann ist das specifische Gewicht $s = \frac{P}{P_1 - P_2}$. Hierbei sind die Fehlerquellen in Folge der Capillarität zu beachten (11).

A

B

C

(Ch. 77.)

BUGUET (12) macht den Stab eines NICHOLSON'schen Aräometers dicker und länger, als er gewöhnlich ist, bezeichnet die Stellen, bis zu denen er unbelastet und mit n Gramm belastet einsinkt, mit o und n und theilt den Zwischenraum entsprechend in Cubikcentimeter und deren Unterabtheilungen. Sinkt das Aräometer, wenn der zu untersuchende Körper sich resp. auf der obern und untern Schaale befindet, bis zu den Theilstrichen P und P' ein, so ist das specifische Gewicht $s = \frac{P}{P - P'}$.

5. Man verwendet die JOLLY'sche Federwage (13). Am untern Ende einer oben aufgehängten Spirale aus Klaviersaitendraht befinden sich unter einander, durch einen Draht verbunden, zwei Schaalen, von denen die untere vollständig in Wasser taucht; unmittelbar oberhalb der oberen ist eine Marke angebracht. Die Verschiebungen der Spirale werden entweder mit dem Kathetometer oder an einem hinter ihr angebrachten getheilten Streifen aus Spiegelglas abgelesen. Die Verrückungen sind proportional den Gewichten. Man bringt nun den zu untersuchenden Körper nach einander auf die obere und die untere Schaale. Es seien die beobachteten Verschiebungen d und d_1, dann ist das specifische Gewicht $\frac{d}{d - d_1}$.

6. Man verwendet das Tarirfläschchen oder Pyknometer. (Die Formen der Pyknometer s. w. u.)

Dazu wiegt man den als Pulver oder in Körnern gegebenen Körper in der Luft, sein Gewicht sei Π, bringt ihn dann in das mit Wasser gefüllte Pyknometer, dessen Gewicht P vorher bestimmt ist und wiegt, nachdem letzteres wieder bis zur Marke gefüllt wurde, nochmals, das Gewicht sei P', dann ist das Gewicht des verdrängten Wassers $w = P + \Pi - P'$ und die Dichte $s = \frac{\Pi}{P + \Pi - P'}$.

Da hierbei die Ausdehnung des Wassers etc. in hohem Grade ins Spiel kommt, so ist eine Reihe von Correctionen anzubringen, mit ihnen wird

$$w = \Pi + P - P' + (P - \pi)[Q' - Q + 3\beta(t' - t)],$$

Π, P, P' die frühere Bedeutung haben, π das angenähert bestimmte Gewicht des Körpers ist, t und Q resp. t' und Q' die Temperatur und Dichte des Wassers bei der Wägung mit Wasser allein resp. mit Wasser und Körper sind und 3β den kubischen Ausdehnungscoefficient des Glases bedeutet.

Um dieser Methode eine grössere Genauigkeit zu geben, vor Allem dadurch, dass möglichst alle zwischen den Poren des Pulvers vorhandene Luft ausgeschlossen wird, giebt E. WIEDEMANN (14) dem Pyknometer beistehende Gestalt. Zu der Figur ist nur zu bemerken, dass *a* ein eingeschliffener Glasstöpsel ist und *c* einen Schliff darstellt. Man wägt zunächst das Pyknometer mit dem schwach gefetteten Stöpsel *c* für sich, dann verbindet man es mit dem Theil *dg*, schliesst *c*, dessen Hohlraum vorher mit einem Tropfen Wasser gefüllt ist, öffnet *f* und evacuirt mit einer Quecksilberpumpe bis zum Vacuum. Dann lässt man aus *h* das vorher gut ausgekochte Wasser einfliessen, löst das Pyknometer bei *c* los, wischt das Fett ab und wägt, trocknet es dann aus, bringt das Pulver hinein und wiederholt dasselbe Verfahren.

(Ch. 78.)

Die Pyknometer dienen auch zur Bestimmung der specifischen Gewichte feinvertheilter Niederschläge. Indess ist deren genaue Ermittelung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft.

Die Methode von FLECK (18), der z. B. für fein vertheiltes Chlorsilber das spec. Gew. 1·08 statt 5·5 im massiven Zustand fand, ist wie MOHR (19) nachwies, mit zu grossen Fehlerquellen behaftet, als dass sie genaue Resultate geben könnte; wir übergehen daher auch ihre Besprechung.

PIOTROWSKI (20) erzeugt in einem Pyknometer von der Capacität *b* den Niederschlag, wägt (das Gewicht sei *a*) und bestimmt das specifische Gewicht der Flüssigkeit *d* und das absolute Gewicht des Niederschlages *p*, dann ist das specifische Gewicht des Niederschlages

$$z = \frac{pd}{bd - a + p}.$$

Durch eine Gewichtsanalyse kann man das Resultat controliren.

Für frisch gefälltes Baryumsulfat ergab sich $z = 4·9522$; Schwerspath hat $z = 4·5$. Die frisch gefällte Substanz ist also dichter. Bei dieser Methode ist zu beachten, dass die Salze, aus denen sich der Niederschlag bildet, mit niedergeschlagen werden.

7. Um das specifische Gewicht pulveriger, in vielen Flüssigkeiten löslicher Körper zu bestimmen, hat man die sogen. Volumenometer construirt. Bei ihnen wird der Körper in einen Raum gebracht, welcher im leeren Zustande ein bekanntes Volumen besitzt. Man ermittelt diejenigen Drucke, welche nöthig sind, um die Luft in demselben um eine bestimmte Grösse zu comprimiren, wenn er leer ist und wenn er den zu untersuchenden Körper enthält. Aus dem MARIOTTE'schen Gesetz berechnet sich das Volumen des letzteren.

(Ch. 79.)

Derartige Apparate haben SAY (21), H. KOPP (22), REGNAULT (23), RÜDORFF (24) und PAALZOW (25) construirt.

Das Volumenometer von REGNAULT ist von GRASSI (26) geprüft worden, und hat derselbe mit ihm sehr befriedigende Resultate erhalten.

Den PAALZOW'schen Apparat zeigt die umstehende Fig. 79.

Ein offener Gasbehälter (A) steht mit einem Manometerrohr in Verbindung, welches aus dem Glasrohr (B), dem Kautschukschlauch (C) und dem Glasrohr (D) zusammengesetzt ist. Damit die Capillardepressionen gleich ausfallen, haben die engen Theile von B und D gleiche Durchmesser.

Von dem Rohre B ist durch zwei Marken m und m_1 ein Theil abgegrenzt, dessen Rauminhalt (a) durch Wägung des ihn füllenden Quecksilbers genau bestimmt ist. Der Behälter (A) kann durch einen Deckel (G) luftdicht abgeschlossen werden. Er besteht aus einer in der Mitte durchbohrten Glasplatte und einem angeschmolzenen Glasrohre, durch den Hahn (H) luftdicht verschliessbar. Das Manometerrohr wird mit reinem Quecksilber gefüllt, welches im Apparate selbst ohne Schwierigkeit von allen Luftblasen befreit werden kann.

In den Behälter (A) wird zuerst noch ein Einsatzgefäss gesetzt, dann das Rohr D so lange verschoben, bis das Quecksilber im Manometerrohr bei der Marke m und in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Nun wird der Deckel G luftdicht aufgesetzt, der Hahn H geschlossen und dann D so tief gesenkt, bis das Quecksilber im Manometerrohr bei der Marke m_1 steht. An der Scala des Stativs liest man die Druckdifferenz (d) im Manometerrohr ab, und dann beobachtet man schliesslich den jeweiligen Barometerstand (p_0). Man erhält v_0 das Volumen des Behälters A mit Einsatzgefäss, wenn $p = p_0 - d$

$$v_0 = a \frac{p}{p_0 - p}.$$

Hierauf wird in das Einsatzgefäss der zu untersuchende Körper gethan. Ist jetzt p_1 der p entsprechende Druck, v_1 das gefundene Volumen und x das Volumen des Körpers, so ist

$$x = v_0 - v_1 = a\left(\frac{p}{p_0 - p} - \frac{p_1}{p_0 - p_1}\right).$$

Ist der Ausdehnungscoefficient des zu untersuchenden Körpers (α) verschieden von dem des Glases (β), aus welchem der Apparat gefertigt ist, so ist das auf 0^0 reducirte Volumen x_0:

$$x_0 = \frac{x}{1 + (\alpha - \beta)t}.$$

Ist das absolute Gewicht des Körpers P in Grammen bestimmt und das Volumen desselben in Cubikcentimetern, so ist das specifische Gewicht desselben:

$$s = \frac{P}{x_0}.$$

8. Um die specifischen Gewichte angenähert zu bestimmen und vor Allem, um aus einem Gemisch von Substanzen, wie Felsarten etc. Körper von verschiedenem specifischen Gewichte zu trennen, benutzt man die Eigenschaft, dass ein Körper in einer Flüssigkeit von einem höheren specifischen Gewicht, als er selbst hat, schwimmt, in einer solchen aber, die ein niedrigeres hat, untersinkt. Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht denen von festen Körpern und Mineralien gleichkommt, sind z. B. Lösungen von Mercuronitrat (27), worin z. B. Gyps schwimmt. Lösungen von Quecksilberjodid in Jodkalium (28), deren spec. Gew. bis 3·2 steigen kann, Lösungen von Quecksilberjodid in Jodbarium (29) mit einem maximalen spec. Gew. = 3·59, geschmolzenes Chlorzink und Chlorblei (30) mit den spec. Gew. 2·4 und 5, Gemische von Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff (31).

Ferner hat D. KLEIN (32) Lösungen von Wolframboraten vorgeschlagen, und zwar besonders diejenige des Cadmiumwolframborates mit einem maximalen spec. Gew. = 3·28.

9. Es ist ferner klar, dass man alle diejenigen Phänomene der Mechanik zur Bestimmung der Dichte benutzen kann, bei denen irgendwie die Masse eine Rolle spielt. So bestimmt SERRA CARPI (33) aus der Aenderung der Schwingungsdauer eines Pendels, mit dem er ein Fläschchen verbindet, das er mit verschiedenen Flüssigkeiten füllt, deren specifisches Gewicht.

Specifisches Gewicht der Flüssigkeiten.*)

1. Man wägt dasselbe Fläschchen, »Pyknometer« leer, mit Wasser gefüllt und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Sind die dabei gefundenen Gewichte P, p_1, p_2, so ist das spec. Gew. der betreffenden Flüssigkeit

$$s = \frac{p_2 - P}{p_1 - P}.$$

Dem Pyknometer hat man eine grosse Zahl verschiedener Formen gegeben, die je nach den Umständen Verwendung finden.

(Ch. 81.)

a) Die Form Fig. 80 besteht aus einem Fläschchen, in das oben ein Thermometer A mittelst eines geschliffenen Stöpsels befestigt ist. c ist ein sich oben etwas erweiterndes, enges Rohr, das nahe seinem oberen Ende eine Marke m trägt und durch eine kleine, aufgeschliffene Kappe verschlossen ist.

Man füllt dasselbe zunächst bei geöffnetem Stöpsel h bis zum Rande, setzt dann das Thermometer ein und entfernt mit etwas Filtrirpapier die Flüssigkeit bis zur Marke, setzt dann den kleinen Stöpsel auf c ein und wägt.

b) Regnault (33a) giebt dem Pyknometer die beistehende Form (Fig. 81). An ein weites Gefäss ist ein engeres, oben sich wieder erweiterndes und durch einen Stöpsel verschliessbares Rohr angesetzt, das bei a eine Marke trägt. Man füllt dasselbe, indem man in den oberen weiteren Theil die Flüssigkeit giesst und ein fein ausgezogenes Rohr durch den engen Theil in die untere Partie hineinführt und durch dasselbe die Luft aus-, die Flüssigkeit aber einsaugt. Das ganze Gefäss wird in ein Bad von constanter, gemessener Temperatur gesetzt und die Flüssigkeit mit Filtrirpapier entfernt, bis sie bis zur Marke bei a steht.

(Ch. 80.)

Die Dichte D der Flüssigkeit bei der Temperatur t ist, wenn H das Volumen des Fläschchens bei 4^0 ist und β den Ausdehnungscoefficienten des Glases bedeutet:

$$D = \frac{G}{H(1 + \beta t)}.$$

Um bei leicht zersetzbaren Flüssigkeiten das Abtupfen zu umgehen, bringt A. Tribe (34) auf dem Hals des Regnault'schen Pyknometers eine Theilung an und bestimmt den Volum-

*) 33a) Regnault, Ann. Chim. Phys. [3] 9, pag. 330. 34) A. Tribe, Phil. Mag. [4] 46, pag. 307. 1873. 35) A. Vogel u. C. Reischauer, Dingl. J. 144, pag. 138. 1857. 36) Sprengel, J. Chem. Soc. 26, pag. 577. 1873; Pogg. Ann. 150, pag. 459. 1873. 37) F. S. Brown, Proc. Roy. Soc. 26, pag. 238. 1878; Beibl. 1, pag. 506. 38) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, pag. 135; Vieweg u. Sohn. 39) Mendelejeff, Pogg. Ann. 138, pag. 127. 1869. 40) Alexejeff, Chem. C.-Bl. 1882, pag. 225; Beibl. 6, pag. 448. 40a) G. W. A. Kahlbaum, Wied. Ann. 19, pag. 378. 1883. 41) P. Volkmann, Wied. Ann. 13, pag. 209. 1881; S. Pagliani, Riv. Scient. Ind. 15, pag. 27. 1883; Beibl. 7, pag. 419. 42) Brunner Dingl. J. 159, pag. 443. 1861. 42a) v. Mayer, Z. S. f. anal. Chem. 20, pag. 376. 1881; Beibl. 5, pag. 705. 42b) G. Westphal, Archiv für Pharmacie 10, pag. 322. 1867. 42c) Mohr, Pharmaceutische Technik. 1853. 43) Gosselin, C. R. 85, pag. 457; Beibl. 1, pag. 651. 1877. 44) C. Chistoni, Riv. Scient. Ind. 15, Mai 1879; Beibl. 3, pag. 838. 1879. 45) Ramsay, J. chem. Soc., Juli 1870; Beibl. 4. pag. 225. 46) R. Schiff, Chem. Ber. 14, pag. 2761. 1881; Beibl. 6, pag. 145. 1882. 46a) C. Schall, Chem. Ber. 17, pag. 2199. 1884. 47) A. Blümeke, Wied. Ann. 23, pag. 404. 1884.

inhalt bis an jeden Theilstrich; der Theilstrich, bis zu dem dann die zu untersuchende Flüssigkeit reicht, wird bestimmt.

Um die Ausgleichung der Temperatur der Flüssigkeit im Innern des Pyknometers möglichst zu beschleunigen, geben A. VOGEL und C. REISCHAUER (35) demselben eine von der Seite zusammengedrückte Gestalt und stellen es auf ein kleines Drahtstatif.

c) Bei dem SPRENGEL'schen (36) Apparat ist eine U-Röhre, die etwa 18 Cbcm. fasst und 11 Millim. äusseren Durchmesser hat, an beiden Enden ausgezogen und sind die engen Theile horizontal umgebogen. Der eine horizontale Theil *a* ist kürzer und enger als der andere *b*. Nahe an der Biegung trägt *b* eine Marke *m*. Das Füllen des Apparates erfolgt, indem man *b* in die Flüssigkeit eintaucht und bei *a* unter Einschaltung eines Kugelrohres saugt. Das Ganze taucht man in ein Wasserbad von constanter Temperatur. Bei *a* tupft man die Flüssigkeit so lange mit Filtrirpapier ab, bis sie bis zur Marke steht. Ist zuviel Flüssigkeit fortgenommen, so nähert man *a* einen Glasstab, an dem ein Tropfen der Flüssigkeit hängt. Zweckmässig ist es, das Bad stets etwas wärmer zu nehmen als die umgebende Luft.

(Ch. 82.)

(Ch. 83.)

d) F. S. BROWN (37) biegt die horizontalen Capillarröhren SPRENGEL's noch einmal nach unten um.

e) Eine andere sehr praktische Gestalt ist von LANDOLT (38) vorgeschlagen, die sich eng an eine von MENDELEJEFF (39) mitgetheilte anschliesst (s. Fig. 83). Man füllt den Apparat, indem man das Käppchen rechts durch den besonders gezeichneten Theil ersetzt und durch Saugen die Flüssigkeit in den Apparat bringt. Durch Abtupfen entfernt man die Flüssigkeit soweit, dass sie bis zu zwei Marken auf den horizontalen Theilen reicht.

Statt des Thermometers kann man auch ein oben offenes Glasrohr (40) einschmelzen, welches man mit Quecksilber füllt, und in das man dann das Thermometer eintaucht. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben mit demselben Pyknometer bei allen möglichen Temperaturen Messungen vorzunehmen.

f) Folgende drei für viele Zwecke praktische Formen hat G. W. A. KAHLBAUM (40a) vorgeschlagen.

In Fig. 84 führt das Ansatzstück mit dem Hahn *H* zur Pumpe, das Ende *K* taucht in die Flüssigkeit, B_1 ist in B eingeschliffen und bei D ist eine Marke angebracht. Man steckt B in B_1, pumpt etwas aus, öffnet J, so dass die Flüssigkeit bis zum Hahn steigt und dessen

(Ch. 84.)

Durchbohrung erfüllt; schliesst J, pumpt ganz aus, öffnet wieder bei geschlossenem H, dann füllt sich das Ganze mit Flüssigkeit.

In Fig. 85 sind einige der Uebelstände der gewöhnlichen Pyknometer vermieden. In Folge der Capillarität steigt die Flüssigkeit zwischen dem eingesetzten Thermometer und der Glaswand in die Höhe, bei starker Ausdehnung in Folge von Temperaturschwankungen reicht die Capillarröhre nicht zur Aufnahme des grösseren Volumens und endlich findet eine häufig sehr störende Verdampfung statt. Daher giebt KAHLBAUM dem Hütchen auf B statt der gewöhnlichen Form c die Form C_1.

(Ch. 85.) (Ch. 86.)

Handelt es sich um Bestimmung der spec. Gewichte kleiner Flüssigkeitsmengen, so dient dazu das Pyknometer Fig. 86 in natürlicher Grösse. b ist ein auf a passender Schliff. Man füllt A, indem man das Trichterrohr B auf A setzt, durch einen Tropfen Quecksilber die Verbindungsstelle dichtet, in B die Flüssigkeit hineingiesst und abwechselnd A erwärmt und abkühlt. Hierauf entfernt man B, nimmt so viel Flüssigkeit fort, bis diese bis zur Marke steht und schmilzt oben zu. Nach der Wägung schneidet man ab etc. Ist das Capillarrohr bis nahe an den Schliff entfernt, so schmilzt man ein neues an.

2. Man wägt einen Körper, etwa ein Stück Glas oder ein Stück Platin erst in Luft, dann in Wasser, endlich in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Sind die beobachteten Gewichtsverluste in letzterer w und m, so ist das spec. Gew. der Flüssigkeit.

$$s = \frac{m}{w}.$$

BRUNNER (42) fertigt Glasstücke an, die in Wasser gewogen genau 1 Grm. verlieren und bestimmt den Verlust in anderen Flüssigkeiten; derselbe giebt unmittelbar das specifische Gewicht derselben.

3. Zu einer schnellen Bestimmung der specifischen Gewichte von Flüssigkeiten eignet sich sehr die von WESTPHAL (42b) modificirte MOHR'sche Wage (42c) (Fig. 87).

(Ch. 87.)

Auf der einen Seite eines Wagebalkens hängt im Abstand a ein kleines Thermometer, das in die zu untersuchende Flüssigkeit gesenkt werden kann und deren Temperatur abzulesen gestattet. Auf der andern Seite sind vom Unterstützpunkt aus 10 Th. gleich a abgetragen. Ein Gegengewicht hält dem Thermometer, wenn es sich in der Luft befindet, das Gleichgewicht. Die zur Messung dienenden Gewichte sind Reiter und haben drei verschiedene Grössen. Die beiden einander gleichen, grössten sind gleich dem Gewichte des vom Senkkörper verdrängten destillirten Wassers bei 15° C., das folgende wiegt $\frac{1}{10}$, das letzte $\frac{1}{100}$ der ersten. Setzt man die Gewichte auf den Wagebalken und bringt den Senkkörper stets ins Gleichgewicht, während er in die zu untersuchenden Flüssigkeiten taucht, so kann aus dem Ort der aufgesetzten Gewichte direkt das specifische Gewicht der Flüssigkeit abgelesen werden.

Später hat GOSSELIN (43) einen ganz ähnlichen Apparat beschrieben, ebenso C. CHISTONI (44).

4. Man benutzt die sogen. Aräometer; an ihrem unteren Ende beschwerte und erweiterte, an ihrem oberen Ende cylindrische Röhren. Diese Apparate sinken soweit ein, bis das von ihnen verdrängte Flüssigkeitsvolumen dasselbe Gewicht besitzt, wie sie selbst. Einem tieferen Einsinken entspricht eine Abnahme der Dichte der Flüssigkeit.

Meist sind auf einer an ihrem oberen Ende befindlichen Scala direkt die specifischen Gewichte, welche dem Einsinken bis zu dem betreffenden Scalentheil entsprechen, angegeben.

Für besondere Zwecke, wo aus dem specifischen Gewicht auf den Procentgehalt eines Gemisches an einer Substanz geschlossen werden soll, ist wohl auch gleich der Gehalt selbst notirt, wie bei den Alkoholometern etc.

Eine wesentliche, wenn auch complicirende Verbesserung der Ablesung des Aräometers hat A. MAYER (42 a) angebracht, indem er das Aräometer mit einem weiteren Rohr mit Millimeterscala umhüllt, an welches unten ein Platindraht befestigt ist, der genau auf die Oberfläche der Flüssigkeit eingestellt wird. Es wird dann mittelst des Kathetometers ein beliebiger fester Punkt des Aräometers mit der Scala der äusseren Röhre verglichen und so die durch die Capillarerhebung der Flüssigkeit am Aräometer bedingte fehlerhafte Ablesung vermieden.

5. Man benutzt die JOLLY'sche Federwage (s. oben), welche man stets mit demselben Körper belastet, den man einmal in Wasser und dann in die zu untersuchende Flüssigkeit hängt.

6. Verschiedentlich sind auch zur Bestimmung der specifischen Gewichte die Gleichgewichtsverhältnisse in communicirenden Röhren benutzt worden. Hier lassen sich aber niemals sehr genaue Resultate erzielen, wir verweisen daher nur auf dieselben.

7. Um das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt zu bestimmen, was für die Vergleichung der Molekularvolumina verschiedener Substanzen von Bedeutung ist, bringt RAMSAY (45) dieselbe in einen kleinen Glasballon, der in eine gekrümmte Capillare endigt, hängt diesen in ein weites, mit derselben Flüssigkeit zum Theil gefülltes Gefäss und erwärmt so lange, bis die Flüssigkeit in letzterem siedet, lässt abkühlen und bestimmt das Gewicht.

Diese Methode soll nicht besonders genaue Resultate ergeben. R. SCHIFF (46) bringt dagegen die Flüssigkeit in ein kleines, ausgewogenes Dilatometer, dessen röhrenförmiger, calibrirter Hals in 100 Thle. getheilt ist und oben durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschlossen wird. Man füllt den Apparat so, dass bei 0° die Flüssigkeit bis zum Theilstrich 0 reicht, erwärmt im Dampf der betreffenden Flüssigkeit und bestimmt, bis wie weit die Flüssigkeit steigt.

C. SCHALL (46 a) nimmt als Pyknometer ein kleines Fläschchen, das mit einem möglichst fein und luftdicht eingeschliffenem Stöpsel versehen ist. Oben ist der Stöpsel becherartig ausgeschliffen und in den Becher passt ein Glasstab, der den Stöpsel trägt. Er hängt das Pyknometer wie RAMSAY auf und bringt über seiner Oeffnung in einiger Entfernung den durch den Glasstab getragenen Stöpsel an. Sowie die gewünschte Siedetemperatur erreicht ist, drückt man mit dem Glasstab den Stöpsel herunter, schliesst das Gefäss dadurch, lässt abkühlen und wägt.

Handelt es sich um sehr genaue Messungen, so ist noch die Deformation der Gefässe (41) durch den Druck der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit zu beachten, sowie die Deformationen, welche in Folge des Auskochens der Flüssigkeit, um dieselbe ganz luftfrei zu erhalten, eintreten, und welch' letztere erst nach langer Zeit wieder verschwinden. Der ersteren kann man dadurch Rechnung tragen, dass man bestimmt, wie hoch die Flüssigkeit in einer mit dem Pyknometer verbundenen Capillare steigt, wenn man dasselbe gefüllt mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in ein Bad von der gleichen Flüssigkeit taucht, der innere Druck wird dann gerade durch den äusseren aufgehohen.

Genaue Mittheilungen hierüber finden sich in den Travaux et Mém. du Bureau international des poids et mesures. T. II. 1883 D., pag. 47 und in Carl. Rep. 17, pag. 599. 1881, auf die nur verwiesen sei.

Die zweite Fehlerquelle lässt sich dagegen nicht eliminiren, und ist es daher besser, das Auskochen durch Füllen im Vacuum zu vermeiden.

Handelt es sich um Dichtebestimmungen bei Flüssigkeiten, die nur bei sehr hohen Drucken existiren können, z. B. von mit Gasen unter hohem Druck gesättigten, so wendet man mit A. BLÜMEKE (47) folgende Vorrichtung an.

(Ch. 88.)

An ein 2 Centim. weites und 3 Centim. langes ganz geschlossenes Rohr A ist senkrecht zu seiner Achse ein 4 Centim. langes und etwa 2 Centim. weites Rohr E angeschmolzen, in welches man etwas Quecksilber giesst. An dem der Anschmelzestelle von E entgegengesetzten Ende von A ist senkrecht zur Ebene, die durch die Achsen von A und B gelegt ist, eine Achse (sie geht durch die kleine Oeffnung am Ende von B) angebracht, die einen kleinen Spiegel S trägt und um die sich der ganze Schwimmer drehen kann. Aus den in verschieden dichten Substanzen vermittelst Fernrohrs und Scala bestimmten Lagen des Schwimmers, lässt sich jede beliebige zwischenliegende Dichte ermitteln.

Specifisches Gewicht der Gase und Dämpfe.*)

Die genaue Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase und Dämpfe gehört zu den allerschwierigsten Aufgaben der messenden Physik. Die Menge der zu wägenden Substanzen

*) 46a) REGNAULT, Ann. Chim. Phys. [3] 14, pag. 211. 1845. 46b) BUFF, POGG. Ann. 22, pag. 242. 1881. 47) MARCHAND, ERDMANN, J. 44, pag. 38. 1848. 47a) V. MEYER, Chem. Ber. 13, pag. 2019. 1880; Beibl. 5, pag. 81. 48) HORSTMANN, LIEB. Ann. Suppl. 6, pag. 63. 1868. 48a) DUMAS, Ann. Chim. Phys. [2] 33, pag. 337. 1826. 49) REGNAULT, Cours. élémentaire de Chim. 4, pag. 71, u. J. HABERMANN, LIEB. Ann. 187, pag. 341. 1877; Beibl. 1, pag. 505. 1877. 50) G. WILLIAMS, Chem. Manipulation, pag. 542. 1861. 51) REGNAULT, Ann. de Chim. Phys. [3] 63, pag. 45. 1847/49; Ann. Chim. Phys. [3] 15, pag. 144. 1865. 52) R. RAILTON, J. Chem. Soc. 6, pag. 205. 1853. 53) L. PLAYFAIR u. J. A. WANKLYN, Trans. Edinb. Roy. Soc. 22, pag. 441. 1861. 53a) O. PETTERSSON u. G. ECKSTRAND, Chem. Ber. 13, pag. 1191. 1880. 54) BR. PAWLEWSKI, Chem. Ber. 16, pag. 1293—97. 1883; Beibl. 7, pag. 791. 55) GRABOWSKI, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 53, pag. 84. 1866. 56) REGNAULT, Ann. Chim. Phys. [3] 63, pag. 45. 1861. 56a) H. E. ROSCOE, Chem. Ber. 11, pag. 1196. 1878. 56b) DEVILLE u. TROOST, C. R. 45, pag. 821. 1857; Ann. Chim. Phys. [3] 58, pag. 257. 1835. 57) ST. CLAIRE-DEVILLE, L. TROOST, C. R. 59, pag. 162. 1864. 58) A. W. HOFMANN, Chem. Ber. 1, pag. 198. 1868. 58a) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. 80, pag. 218. 1811; Biot. Traité de Phsysique, Theil I. 58b) N. MENSCHUTKIN u. D. KONOWALOFF, Chem. Ber. 17, pag. 1361—64. 1884; Beibl. 8, pag. 679. 59) J. W. BRÜHL, Chem. Ber. 9, pag. 1368. 1876. 60) A. W. HOFMANN, Chem. Ber. 1, pag. 198. 1868. 61) J. NATANSON, LIEB. Ann. 98, pag. 301. 1856. 62) A. SCHRÖDER, Chem. Ber. 4, pag. 471. 1872. 63) H. WICHELHAUS, Chem. Ber. 3, pag. 166. 1870. 64) A. W. HOFMANN, LIEB. Ann. Suppl. 1, pag. 10. 1861/62. 65) P. MUIR u. S. SUGUIRA, Ch. News 35, pag. 215. 1877; Beibl. 1, pag. 339. 66) A. W. HOFMANN, LIEB. Ann. Suppl. 1, pag. 10. 1861/62; Chem. Ber. 9, pag. 1304. 1876. 66a) ENGLER, Chem. Ber. 9, pag. 1419. 1876. 67) J. W. BRÜHL, Chem. Ber. 9, pag. 1368. 1876; 12, pag. 197. 1879 (hier sind auch einige Formeln entwickelt); Beibl. 3, pag. 480. 68) A. W. HOFMANN, LIEB. Ann. Suppl. 1, pag. 10. 1861/62; vergl. auch WATTS, Laboratory 1, pag. 225. 69) TH. WERTHEIM, LIEB. Ann. 123, pag. 173. 1862; 127, pag. 81. 1863; 130, pag. 269. 1864. 70) FRERICHS, LIEB. Ann. 199, pag. 149. 1877; G. GOLDSCHMIDT u. G. CIAMICIAN, Chem. Ber. 10, pag. 641. 1877; Beibl. 1, pag. 339; P. PERRENOUD, LIEB. Ann. 187, pag. 77; Beibl. 1, pag. 339. 70a) W. M. WATTS, The Laboratory 1, pag. 225. 1867; Zeitschr. f. anal. Chem. 7, pag. 82. 1868. 71) V. MEYER. Chem. Ber. 9, pag. 1216. 1876. 72) W. KNECHT, LIEB. Ann. 202, pag. 31. 1880; Beibl. 4, pag. 443. 73) J. W. BRÜHL, Chem. Ber. 12, pag. 197. 1879; Beibl. 3, pag. 480. 74) H. LANDOLT, Chem. Ber. 5, pag. 497. 1872. 75) GRABOWSKI, LIEB. Ann. 138, pag. 174. 1866; L. PFAUNDLER, Chem. Ber. 5, pag. 575. 1872. 75a) N. v. KLOBUKOW, WIED. Ann. 22, pag. 465. 1884. 75b) L. PFAUNDLER, Ber. d. nat.-med. Vereins in Insbruck. 1870; Chem. Ber. 12, pag. 165. 1879; Beibl. 3, pag. 484. 76) V. MEYER u. K. MEYER, Chem. Ber. 11, pag. 2253. 1879; Beibl. 3, pag. 252. 76a) CRAFTS, C. R. 90, pag. 184. 1880. 77) V. MEYER u. H. GOLDSCHMIDT, Chem. Ber. 15, pag. 1161. 1882; Beibl. 6, pag. 609. 78) V. MEYER u. E. MEYER, Chem. Ber. 12, pag. 609. 1879; Beibl. 3, pag. 484. 79) L. TROOST, C. R. 95, pag. 30. 1882; Beibl. 6, pag. 833. 80) DULONG, C. R. 78, pag. 536. 1874. 81) A. WÜLLNER, WIED. Ann. 11, pag. 555.

ist sehr klein und nimmt einen relativ grossen Raum ein. Ihr Gewicht ist ein kleiner Bruchtheil des Gesammtgewichts. Daher ist bei der Wägung die grösste Vorsicht nöthig. So dürfen z. B. die Gefässe, in denen die Gase und Dämpfe enthalten sind, nicht mit einem ganz trocknen Tuche abgewischt werden, da durch die dabei entwickelte Elektricität Störungen hervorgerufen werden.

Zur Bestimmung der Dichte der Gase verfährt man einfach unter Berücksichtigung der nöthigen Correctionen so, dass man einen Ballon erst mit Wasser resp. mit Quecksilber und dann mit dem zu untersuchenden Gase von bekanntem Druck und bekannter Temperatur füllt und sein Gewicht bestimmt, dabei aber auf den Gewichtsverlust durch die verdrängte Luft Rücksicht nimmt.

REGNAULT (46a) hat die störenden Einflüsse der Schwankungen des Barometerstandes etc., welche das Gewicht der verdrängten Luft verändern, dadurch zu eliminiren gesucht, dass er stets nebeneinander einen mit dem betreffenden Gase gefüllten Ballon mit veränderlichem und einen gleich grossen mit constantem Inhalt wog.

BUFF (46b) wägt die Apparate, aus denen ein gemessenes Volumen Gas entwickelt wird, statt dieses selbst, vor und nach der Entwicklung. Es bildet dann das Gewicht des Gases einen grösseren Bruchtheil des Gesammtgewichtes.

Handelt es sich um die Bestimmung der specifischen Gewichte von leicht absorbirbaren Gasen, so kann man mit MARCHAND (47) einen Ballon von bekanntem Volumen mit ihnen füllen und sie dann durch ein anderes Gas, etwa Wasserstoff, heraustreiben, beide Gase gehen durch dieselben Apparate mit absorbirender Substanz, in denen aber nur das eine Gas aufgenommen wird. Eine Wägung vor und eine nach dem Durchleiten ergiebt das Gewicht desselben. Aus diesen beiden Gewichten bestimmt sich das specifische Gewicht der Gase, welche sich mit einer Flüssigkeit resp. einem festen Körper chemisch beim Ueberleiten verbinden.

Dieselbe Methode hat V. MEYER (47a) zu Dichtebestimmungen bei hohen Temperaturen angewandt. Er leitet das Gas in einen Cylinder von Porzellan, der an beiden Enden in lange Capillarröhren ausläuft und erhitzt ihn. Das Gas verdrängt er dann durch Stickstoff, von dem man annehmen kann, dass es bei der betreffenden Temperatur sich normal verhält und lässt das Gas absorbiren. Sein Gewicht sei a, man kann auch den Stickstoff, der dann im Rohr bleibt, wieder durch ein absorbirbares Gas verdrängen und sein Volumen b messen. Das Verhältniss des Gewichtes a zu dem Volumen b giebt das specifische Gewicht des ersten Gases bei der betreffenden Temperatur zu dem des zweiten.

Bei der Bestimmung der Dichte der Dämpfe müssen besondere Methoden eingeschlagen werden. Dabei sind, wenn man die normale Dampfdichte, wie sie zur Bestimmung des Molekulargewichts gebraucht wird, erhalten will, gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beachten. Der Dampf muss weit von seinem Sättigungspunkt entfernt sein, d. h. er muss, wenn die Dampfdichte beim Barometerstande ermittelt werden soll, über den Siedepunkt erhitzt werden, oder der Dampf muss unter niedrigeren Druck gebracht werden. Dies ist deshalb nöthig, weil aus der Dichte

1881. 82) H. SCHWARZ, Chem. Ber. 16, pag. 1051. 1883; Beibl. 7, pag. 559. 82a) V. MEYER, Chem. Ber. 17, pag. 1334. 1884; Beibl. 8, pag. 611. 83) PICCARD, Chem. Ber. 13, pag. 1079. 1880; Beibl. 5, pag. 83. 83a) VALENTE, GAZ. Chim. 11, pag. 193. 1881; Beibl. 5, pag. 753. 85) PETTERSON u. ECKSTRAND, Chem. Ber. 13, pag. 1185 1880; Beibl. 5, pag. 83. 86) BUNSEN, LIEB. Ann. 141, pag. 273. 1867. 87) REGNAULT, Ann. Chim. Phys. [3] 63, pag. 45. 1861. 88) A. PLAYFAIR u. WANKLYN, Transac. Roy. soc. Edinb. 22, III, pag. 441. 1861; LIEB. Ann. 121, pag. 101. 1862; 122, pag. 245. 1862. 89) CARIUS, Chem. Ber. 4, pag. 829. 1871. 90) WURTZ, Chem. Ber. 3, pag. 572. 1870. 91) HORSTMANN, Chem. Ber. 3, pag. 78. 1870; 11, pag. 204. 1878. 92) A. NAUMANN, Chem. Ber. 10, pag. 1421, 1819, 2014, 2099. 1877; 11, pag. 33. 1878. 93) WANKLYN, Proc. Roy. Soc. Lond. 12, pag. 534. 1863; LIEB. Ann. 128, pag. 328. 1863. 94) A. BERTHELOT, C. R. 57, pag. 430. 1863; LIEB. Ann. 128, pag. 321. 1863. 95) H. V. REGNAULT, Mem. de l'Acad. 26, pag. 700. 1863. 96) L. TROOST u. HAUTEFEUILLE, C. R. 83, pag. 975. 1876. 97) K. A. WURTZ, C. R. 76, pag. 603. 1873. 97a) BUNSEN, Gassometrische Methoden, pag. 160. 98) A. DE NEGRI, Chem. Ber. 3, pag. 913. 1870. 98a) N. v. KLOBUKOW, WIED. Ann. 22, pag. 493. 1884. 99) A. PLETTNER, DINGL. Journ. 229, pag. 537. 1878; Beibl. 3, pag. 3. 100) BROWN, Journ. chem. Soc. 19, pag. 72. 1866; 23, pag. 323. 1870.

bei dem gerade vorhandenen Druck und der Temperatur nach dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz die Dichte bei 0° und 760 Millim. berechnet wird. Nach REGNAULT müssen Temperatur und Druck so gewählt werden, dass letzterer höchstens 0·8 von demjenigen beträgt, der bei der Versuchstemperatur eine Condensation hervorrufen würde. Die Dampfdichten liefern stets um so grössere Werthe, je niedriger die Temperatur bei der Messung ist und ferner erhält man bei höheren Drucken auch höhere Werthe der Dichte.*)

Für chemische Zwecke, wenn die Dampfdichtebestimmung nur zur Feststellung des Molekulargewichts dienen soll, genügen schon sehr angenäherte Methoden, so die von V. MEYER angegebene. Nur darf man den hierbei erhaltenen Zahlen keine grössere Genauigkeit beilegen, als ihnen nach der ganzen Versuchs-Anordnung entsprechen kann.

Eine Reihe der in verschiedenen Modificationen benutzten Methoden lässt sich in zwei Gruppen theilen.

1. Die Methode von DUMAS, bei der das Gewicht eines bestimmten Dampfvolumens bestimmt wird.

2. Die Methode von GAY-LUSSAC und A. W. HOFMANN, bei der das Volumen des Dampfes direkt ermittelt wird, den ein bestimmtes Gewicht Flüssigkeit entwickelt. Daran schliesst sich an 3. die Verdrängungsmethode, bei der das Volumen von Quecksilber oder einer leicht schmelzbaren Metalllegirung, oder aber das Luft-, Stickstoff- oder Wasserstoffvolumen bestimmt wird, welches der aus einer abgewogenen Flüssigkeitsmenge entwickelte Dampf verdrängt.

Danach werden wir die übrigen Methoden besprechen, die sich auf verschiedene mit der Dichte zusammenhängende Eigenschaften der Gase gründen.

1. Methode von DUMAS (48a) und sich daran anschiessende Methoden.

An einen Glasballon *A* von $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{2}$ Liter Inhalt ist eine Glasröhre *bb* angesetzt, welche gegen das Ende hin etwas zusammenfallen gelassen worden ist. In den Ballon bringt man einige Gramm der Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, am besten dadurch, dass man den Ballon etwas erwärmt und dann die Spitze *c* unter die Flüssigkeit taucht. Beim Abkühlen wird die Flüssigkeit in den Ballon hineingezogen. Das Ende *c* lässt man entweder frei in die Luft münden oder man verbindet es durch einen Kautschukschlauch mit dem Apparat *cd*, in dem eine Condensation der bei dem Erhitzen des Bades, in dem sich der Ballon *A* befindet, entweichenden Dämpfe stattfindet. Statt dem Apparat *cd* die in Fig. 89 gegebene Form zu ertheilen, kann man auch etwa eine Kugelröhre mit zwei Kugeln im stumpfen Winkel gegen einander gebogen als Vorlage benutzen. Man kann auch von *c* aus einen Schlauch zu einer Luft- oder Wasserpumpe leiten, falls Messungen bei niedrigeren Drucken angestellt werden sollen und zugleich mittelst eines *T*-Stückes ein Manometer einschalten (49).

(Ch. 89.)

O. PETTERSSON und G. ECKSTRAND (53a) verwenden statt des DUMAS'schen Ballons ein cylindrisches Gefäss von ca. 115—140 Cbcm., das aus einem dünnwandigen Reagirglas hergestellt ist,

*) Wie sich z. B. für Wasser und Aether (48) die Dichten mit Temperatur und Druck ändern, zeigen die folgenden Zahlen:

Wasser										
t	30·8,	31·2,	31·5,	32·4,	37·0,	41·5,	41·8,	45·8,	48·4,	55·4.
p	32·1,	32·6,	33·2,	33·5,	34·2,	34·6,	34·6,	35·2,	35·5,	36.2.
d	0·647,	0·638,	0·628,	0·625,	0·621,	0·622,	0·623,	0·620,	0·620,	0·621.

Aether												
t	39·7,	46·1,	52·2,	53·7,	66·1,	81·1,	93·1,	102·8,	115·3,	130·6,	132·6,	204·5.
p	762·9,	764·5,	740·5,	745·0,	754·3,	762·6,	462·4,	756·2,	755·8,	756·7,	742·5,	757·1.
d	2·649,	2·662,	2·639,	2·651,	2·649,	2·610,	2·603,	2·597,	2·578,	2·583,	2·566,	2·565.

und das am einen Ende eine ziemlich lange, dünne Capillarröhre trägt. Man hängt dasselbe an Eisen- oder Kupferdrähten in den Dampfmantel, wie ihn V. MEYER angegeben hat s. w. u.

Das Bad erhitzt man auf eine Temperatur, die etwa 10° höher liegt als der Siedepunkt der Substanz in A bei dem herrschenden Drucke, schmilzt mit der Stichflamme bei c zu, nachdem die ganze Substanz verdampft ist*) und liest Temperatur des Bades und den Barometerstand ab. Hierauf trocknet man den abgekühlten Ballon ab und wägt ihn wieder, wobei von Neuem der Barometerstand und die Temperatur im Wagekasten bestimmt wird. Endlich feilt man die Ballonspitze unter luftfreiem Wasser an, bricht sie ab und lässt das Wasser in den Ballon strömen; bleibt dabei etwas Luft im Ballon, so senkt man ihn so weit in das Wasser ein, bis das Niveau innerhalb und ausserhalb dasselbe ist. Der gefüllte Ballon nebst der abgebrochenen Spitze werden wieder gewogen. Ist nicht alle Luft durch den Dampf ausgetrieben, so wird der nur theilweise mit Wasser gefüllte Ballon gewogen. Darauf füllt man ihn vollkommen mit Wasser und bestimmt von Neuem sein Gewicht.

Falls es sich um Körper handelt, die beim Erhitzen durch den Sauerstoff der Luft zersetzt werden, muss man die Luft durch Wasserstoff oder Stickstoff ersetzen und mit diesen Gasen den Ballon schon vor dem Einbringen der Substanz füllen (52).

Es sei m das Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons, m' das Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons, M' das Gewicht des theilweise mit Wasser gefüllten Ballons, M das Gewicht des ganz mit Wasser gefüllten Ballons, t und b Temperatur des Dampfes und Barometerstand im Augenblick des Zuschmelzens, t' und b' Temperatur im Wagekasten und Barometerstand bei der Wägung mit Dampf. (Ist e die Spannkraft des Wasserdampfes im Wagezimmer, so ist $\frac{3}{8}e$ von b' abzuziehen.) λ' die Dichte der Luft, wie sie t' und b' entspricht, Q die Dichte des zur Wägung angewandten Wassers, 3β der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases, der etwa $\frac{1}{40000}$ beträgt. Man erhält dann die Dichte d_0.

$$d_0 = \frac{(m'-m)\frac{Q}{\lambda'} + (M'-m')}{(M-m)\frac{b}{b'}\frac{1+0\cdot00366\,t'}{1+0\cdot00366\,t}[1+3\beta(t-t')-(M-M')]}.$$

In erster Annäherung können wir das Glied mit $3\beta(t-t')$ vernachlässigen. Eine ganz rohe Annäherung giebt die folgende Formel

$$d = \left(\frac{m'-m}{M-m}\frac{1}{\lambda'} + 1\right)\frac{b'}{b}\frac{1+0\cdot00366\,t}{1+0\cdot00366\,t'}.$$

PAWLEWSKI (54) wendet als Ballon den Apparat (Fig. 90) an. Das Gefäss A ist 6—7 Centim. hoch und fasst 20—30 Cbcm. Das Rohrchen B (8 Centim. lang, 1½ Millim. innerer Durchmesser) ist bei G erweitert, und zwar ist die Basis der Erweiterung flach horizontal, nicht conisch. CD, etwas enger wie B, wird entweder mit einem gut geschliffenen Glashütchen verschlossen oder mit einem ebensolchen, innen mit einem dickwandigen Kautschukschlauchstück ausgekleideten. Die geringe durch das Aufsetzen des Hütchens zugeführte Luftmenge

(Ch. 90.)

*) Bei der DUMAS'schen Methode ist ein Uebelstand, dass man nie recht weiss, wann die ganze eingebrachte Flüssigkeitsmenge verdampft ist. PLAYFAIR u. J. A. WANKLYN (53) benutzen daher beistehende Form des Ballons (Fig. 91). In b wird die Substanz gebracht, die verdampft. Bei a und a schmilzt man, nachdem die Dampfentwicklung in b eine Zeit lang vor sich gegangen ist, ab. Event. leitet man durch A einen Strom von Luft oder von einem andern Gas, wenn man die Dichte des Dampfes vermengt mit einem chemisch gegen dasselbe indifferenten Gase bestimmen will.

(Ch. 91.)

wird vernachlässigt. Für nicht allzu hohe Temperaturen ist der Glasverschluss luftdicht. Bei höheren Temperaturen, z. B. über 200°, kann man Kautschukschliessungen oder gefettete Glasstöpsel anwenden, muss aber dann zweimal den Apparat wägen.

GRABOWSKI (55) erhitzt bis zu derselben durch ein Thermometer angegebenen, aber nicht weiter gemessenen Temperatur erst den Ballon mit Luft gefüllt, schmilzt zu und wägt, bricht die Spitze ab, füllt die zu untersuchende Substanz hinein, erhitzt wieder zur gleichen Temperatur, schmilzt wieder zu und wägt. Es sei V das Volumen des Ballons, P, P', P'', P''' die Gewichte des Ballons beim ersten, zweiten, dritten und vierten Wägen, H der Druck. Dann ist $D = \frac{P''' - P'' + V\alpha H}{P' - P + V\alpha H}$. Dabei ist $\alpha = \frac{0.0012932}{760(1 + 0.00367\,t)}$.

REGNAULT (56) erhitzt in zwei offenen, nur lose durch eine aufgelegte Kugel verschlossenen Eisenflaschen gleichzeitig Quecksilber und die zu untersuchende Substanz und lässt dann abkühlen, ohne zuzuschmelzen; dabei setzt er voraus, dass während des Erhitzens keine Luft eindringt. Sind P und P' die Gewichte des zurückbleibenden Quecksilbers und der untersuchten Substanz, V und V' die entsprechenden Volumina der Flaschen, so ist

$$D = 6.9\,\frac{P'V}{PV'}.$$

Ebenso verfährt ROSCOE (56a) mit einem Porzellangefäss. Die Temperatur wurde von ihm calorimetrisch bestimmt.

Bei der DUMAS'schen Methode lassen sich Oelbäder nur bis etwa 300° anwenden, und Bäder aus geschmolzenen Metalllegirungen sind kostbar und schwer zu handhaben. Vielleicht liessen sich Bäder aus Gemischen von Natron- und Kalisalpeter verwenden.

DEVILLE und TROOST (56b) modificiren daher das Verfahren von DUMAS in folgender Weise: Ein guss- oder schmiedeeiserner Cylinder von etwa 22 Centim. Höhe und etwa 12 Centim. Durchmesser, dessen Rand oben horizontal umgebogen ist, kann mit einer in der Mitte durchbohrten Eisenplatte von 3—4 Millim. Dicke verschlossen werden, die mittelst Schrauben fest an ihn angepresst wird. In der Mitte trägt sie eine Oeffnung. Durch diese ragt der Hals des im Innern des Gefässes befindlichen Ballons hervor. Innerhalb des eisernen Gefässes steht ein cylindrisches Diaphragma etwa 10 Centim. über dem Boden auf eisernen Trägern; dadurch wird die Strahlung der Wand auf den Ballon verhindert. Dieselben Träger tragen auch einen eisernen Ring, der zur Aufnahme des Ballons bestimmt ist. Auf den Boden der eisernen Flasche bringt man diejenigen Substanzen, in deren Dampf der Ballon erhitzt werden soll. Nahe dem oberen Ende der Flasche ist eine eiserne Röhre angesetzt, durch die die Dämpfe entweichen. Zum Erhitzen benutzt man Quecksilber-, Schwefel-, Cadmium- oder Zinkdämpfe und erhitzt über Gas- oder Kohlenfeuer. Bis 440° kann man Ballons aus schwer schmelzbarem Glase benutzen, für höhere Temperaturen muss man aber solche aus Porzellan*) verwenden. Man giebt ihnen eine Capacität von etwa 300 Cbcm. und einen etwa 10 Millim. langen und etwa 4 Millim. weiten Hals, dessen obere Oeffnung ein kleiner Kegel aus Porzellan möglichst genau schliesst, und der bei Beendigung des Versuchs durch Erhitzung mit dem Knallgasgebläse mit demselben vollständig verschmolzen wird. Als Siedepunkte nimmt man an: für das Quecksilber 380°, den Schwefel 440°, das Cadmium 860°, das Zink 1040°. Man kann auch, statt die Temperatur dieser Dämpfe als bekannt vorauszusetzen, ein und dasselbe Gefäss einmal mit dem zu untersuchenden Körper, das andere Mal mit Luft gefüllt, in demselben Dampfbade erhitzen und wägen.

Um bei noch höheren Temperaturen die Dampfdichten zu bestimmen, verwenden DEVILLE und TROOST (57) zwei gleich grosse Porzellanballons, von denen der eine mit dem betreffenden Körper, der andere mit Jod gefüllt ist und die gleichzeitig in derselben Muffel erhitzt werden.

---

*) Die Porzellangefässe von BAYEUX (57), die zu solchen Messungen dienen sollen, müssen erst einmal zur Weissgluth erhitzt werden, da sich dabei ihre Dichte ändert, die aber nachher constant bleibt. Ist dieselbe anfänglich 2·146, so ist sie nach dem ersten Erhitzen 2·023.

Der Ausdehnungscoefficient ist zwischen 1000° und 1400° nahezu constant zwischen 0·0000160 und 0·0000170. Bei 1500° ändert er sich plötzlich in 0·0000200.

(Die Bestimmungen werden so ausgeführt, dass gleichzeitig ein Stab aus Porzellan und ein Luftthermometer mit einem Gefäss aus Porzellan erhitzt werden.)

Da nach neueren Untersuchungen aber das Jod unregelmässige Ausdehnungsverhältnisse zeigt, so muss ein anderer Stoff, etwa Quecksilber, zur Vergleichung verwandt werden.

Hat man gleichzeitig einen Ballon mit der Substanz und mit der Vergleichssubstanz, deren bekannte Dichte in Bezug auf Luft Δ sei, erhitzt und zugeschmolzen, und sind P, P', P'', P''' die Gewichte vor und nach dem Zuschmelzen der beiden Ballons mit den Volumen V und V', so sind die Dichten bei Anwendung von Luft:

$$D = \frac{(P' - P + V\alpha H)\,V'}{(P''' - P'' + V'\alpha H)\,V},$$

bei der Vergleichssubstanz

$$D = \Delta\,\frac{(P' - P + V\alpha H)\,V'}{(P' - P'' + V'\alpha H)\,V}.$$

Bunsen (86) hat folgende Methode zur Bestimmung der Dampfdichten angegeben, bei der man ohne Weiteres die Gewichte gleicher Volumina Dampf und Luft bei denselben Temperatur- und Druckverhältnissen erhält. Man stellt sich dazu eine Reihe von Glasgefässen her, die ein gleiches Gewicht und Volumen besitzen. Dazu schmilzt man eine Anzahl starkwandiger Glasröhren von etwa 25 Millim. lichter Weite am einen Ende zu, numerirt sie mit der Diamantfeder, füllt sie mittelst einer Bürette mit je etwa 200 Cbcm. Wasser, markirt den Wasserstand, entleert sie, trocknet sie, zieht sie an der betreffenden Stelle zu einer feinen, etwa 1 Millim. weiten und 100 Millim. langen Spitze aus. Man füllt dann die so erhaltenen Gefässe 1, 2 .... mit dem Gewicht R_1, R_2 ... ganz mit Wasser und bestimmt ihre Gewichte W_1, W_2 .... Die Volumina dieser Gefässe sind dann:

$$V_1 = W_1 - R_1, \quad V_2 = W_2 - R_2 \ldots\ldots$$

Es habe nun etwa V_4 das kleinste Volumen; dann muss man dasjenige von V_1 um $V_1 - V_4$, dasjenige von V_2 um $V_2 - V_4$ etc. verringern. Dazu bringt man in dieselben Stücke massiver Glasfäden und zwar, wenn s das specifische Gewicht des Glases ist, in 1: $s(V_1 - V_4)$, in 2: $s(V_2 - V_4)$ etc. Dadurch ist das innere Volumen bei allen gleichgemacht. Das Gewicht der die Glasfäden enthaltenden Gefässe ist

$$G_1 = R_1 + s(V_1 - V_4), \quad G_2 = R_2 + s(V_2 - V_4) \text{ etc.}$$

Um den Gefässen auch gleiches Gewicht zu geben, legt man zu jedem derselben eine solche Menge von Glasfäden, dass das Gewicht derselben gleich dem des schwersten Gefässes ist. Um mit denselben Röhren eine Reihe von Dampfdichtenbestimmungen ausführen zu können, schmilzt man sie beim Gebrauche nicht zu, sondern versieht sie mit einem hermetischen Verschlusse. Man zieht dazu durch eine etwa 50 Millim. lange, 5 Millim. weite, in der Mitte sich allmählich verengende Glasröhre eine Kautschuckröhre und verschliesst sie an einem Ende mit einem Glasstöpselchen. Beim Gebrauch setzt man diese auf die ausgezogenen Spitzen der Röhren, um einen vollständigen Verschluss zu erhalten. Auch diese Verschlüsse bringt man unter sich auf gleiches Gewicht, dazu schmilzt man an die Stöpselchen Glas an oder nimmt solches von ihnen fort. Von den obigen Gefässen dient dasjenige, welches keine Glasfäden enthält, zur Aufnahme der zu untersuchenden Gase und Dämpfe, das mit den wenigsten Glasfäden zur Aufnahme der zum Vergleich dienenden, trocknen atmosphärischen Luft. Das Gefäss mit den meisten Glasfäden wird evacuirt und zugeschmolzen; es liefert das Gewicht des luftleeren Gefässes. Ein viertes wird, so wie es ist, luftleer gemacht und zugeschmolzen und dient als Tara für die anderen Gefässe. Zu den Bestimmungen selbst bringt man die beiden Röhren, welche die mit Chlorcalcium getrocknete Luft und die zu untersuchende Substanz enthalten, in ein Bad, das auf constanter Temperatur erhalten wird, schiebt dann die Stöpselchen auf, lässt erkalten und wägt. Zieht man von den erhaltenen Gewichten das des luftleeren Gefässes ab und dividirt die der mit Dampf gefüllten Röhre entsprechende Gewichtsdifferenz durch die entsprechende Grösse bei der mit Luft gefüllten, so erhält man das gesuchte specifische Gewicht.

2. Methode von Gay-Lussac (58a) und A. W. Hofmann (58b).

Eine kleine Menge Flüssigkeit wird in ein dünnwandiges Glaskügelchen oder ein ganz kleines Fläschchen mit eingeschliffenem Stöpsel*) gebracht und gewogen. Gläschen und Inhalt

*) N. Menschutkin und D. Konowaloff haben das wichtige Resultat gefunden, dass bei der Bestimmung der Dampfdichte von leicht zersetzbaren Substanzen nach der Luftverdrängungs-

lässt man in einer mit Quecksilber gefüllten und in eine Quecksilberwanne *W* eingesetzten mehr als 760 Millim. langen Glasröhre *T* aufsteigen. BRÜHL (59) macht diese bis zu 1·5 Meter lang, wodurch die Messungen an Genauigkeit gewinnen. Die Röhre ist von ihrem geschlossenen Ende an in Cubikcentimeter getheilt und nach A. W. HOFMANN (60) bis nahe zu der Oberfläche des Quecksilbers mit einem weiteren, durch Stöpsel verschlossenen Glasrohre *K'K'* umgeben, durch das ein Strom eines Dampfes, der das Rohr erwärmt, von oben her geleitet werden kann. In einem Kühlgefäss *C* verdichtet sich derselbe wieder. Man verwendet dazu meist Wasser- oder Anilindampf*). Man kann es auch so einrichten, dass der sich condensirende Dampf direkt wieder in den Kessel zurückfliesst, aus dem er sich entwickelt hat. Eventuell kann man auch in einem Luftbade erhitzen (61). Beim Erwärmen zerspringt die Kugel, oder der Stöpsel wird herausgeschleudert (wobei freilich hin und wieder die Röhren platzen) und der Dampf erfüllt das ursprüngliche Vacuum.

(Ch. 92.)

Zur Berechnung der Dampfdichte dient folgende Formel $1 + K'(T - t) = \beta$, wenn man setzt

$$D = \frac{P}{\alpha V \beta \left(H - \frac{h}{1 + 0{\cdot}00018\, T} - h''\right)},$$

wenn *P* das Gewicht der angewandten Substanz, *T* die Temperatur des Dampfes, *H* der corrigirte Barometerstand, h'' die Spannung der Quecksilberdämpfe, *V* das Dampfvolumen, *K'* der Ausdehnungscoefficient des Glases, *t* die Temperatur der Atmosphäre, *h* die Höhe des Quecksilbers in der getheilten Röhre ist.

Vor der DUMAS'schen Methode hat die eben besprochene den Vorzug, dass sie einmal mit relativ geringen Substanzmengen zu arbeiten gestattet, und dass weiter die Dampfbildung stets bei einem niedrigen Drucke eintritt, also bei einer sehr viel tieferen Temperatur als dem Siedepunkte beim Atmosphärendruck. Bei dieser niederen Temperatur sind viele Körper beständig, die sich bei dem dem Atmosphärendruck entsprechenden Siedepunkt zersetzen würden.

Die eben erörterte Methode ist mannigfaltig abgeändert worden.

Will man Dampfdichten bei erhöhten Drucken bestimmen, so bringt man entweder mit G. WILLIAMS (50) das graduirte Rohr in eine Fassung, welche sich in einen durchbohrten Metalltrog einschrauben lässt, durch die Durchbohrung communicirt das Quecksilber mit den Druckapparaten. REGNAULT (51) schraubt die Druckröhre und die zur Bestimmung selbst dienende graduirte Röhre in eine Art *T*-Stück, welches einen Dreiweghahn besitzt, um in passender Weise die Verbindungen herzustellen. Man kann dann die Dichten innerhalb sehr weiter Druckgrenzen bestimmen.

Um die verschieden erwärmten Quecksilbersäulen zu umgehen, bringt WICHELHAUS (63) unten an der Barometerröhre ein kleines, eingeschliffenes und umgebogenes Glasrohr an. Dadurch entsteht ein Heberbarometer, das vollkommen in die Dampfhülle eingeführt werden kann.

methode von V. MEYER s. w. u. der Asbest, und bei der Methode von A. W. HOFMANN schon der eingeschmirgelte Rand des oben erwähnten Fläschchens Veranlassung zu Dissociationen und ganz unregelmässigen Werthen der Dampfdichte geben kann. Vermeidet man Asbest und den eingeschliffenen Stöpsel, so erhält man regelmässige Zahlen.

*) Im Anilindampf lässt sich die Dampfdichte von Körpern bestimmen, die bis 270° sieden, in Wasserdampf von solchen, die bei 182° sieden (62).

HOFMANN (64) selbst ersetzt die getheilte Röhre durch eine ungetheilte und markirt den Stand des Quecksilbers nach Beendigung des Versuches. Durch Auswägen des Rohres bis zur markirten Stelle mit Quecksilber erhält er das Volumen des Dampfes. Man kann auch auf den Meniskus mit einem Kathetometer einstellen und erst nach der Abkühlung die Marke anbringen (65).

Weiter macht A. W. HOFMANN (66) den äusseren Glasmantel, durch den der Dampf fliesst, so lang, dass er bis in das Quecksilber der Wanne reicht. Noch zweckmässiger ist es, wenn der Stand des Quecksilbers stationär geworden ist, die untere Oeffnung durch eine Kautschuckplatte zu verschliessen.

Soll mit Naphtalindampf (Schmp. 218°) erhitzt werden, so empfiehlt sich eine Vorrichtung von ENGLER (66a).

Um möglichst grosse Barometerleeren zur Verfügung zu haben, nimmt BRÜHL (67) Röhren von 3 Centim. innerem Durchmesser (es würde wohl auch genügen, wenn nur der obere Theil so weit wäre), die er dann in einer mit Tuch ausgekleideten Rinne aufrichtet.

A. W. HOFMANN bestimmte auch, bis zu welchem Punkte das Quecksilber in dem offenen Schenkel eines Heberbarometers stieg, in dessen geschlossenem sich die Substanz befand, markirte denselben durch die Spitze einer Trichterröhre, liess erkalten und füllte aus einem graduirten Gefäss so viel Quecksilber nach, bis es wieder bis zur Marke reichte.

Um möglichst alle Correctionen zu vermeiden, stellt LANDOLT (74) neben einander zwei ganz gleiche Röhren auf und bringt in die eine 18 Milligrm. H_2O oder 119·5 Milligrm. $CHCl_3$, in die andere eine dem vermutheten Molekulargewicht nahezu gleiche Substanzmenge und erhitzt die beiden Apparate neben einander. Aus dem gleichen oder ungleichen Stand der Quecksilbersäulen in ihnen lasst sich dann ohne weiteres entnehmen, ob das Molekulargewicht richtig angenommen war oder nicht.

GRABOWSKI (75) hat dasselbe in der Weise zu erzielen gesucht, dass er die eine Röhre ursprünglich ganz mit Quecksilber gefüllt liess und nur in die andere Flüssigkeit brachte, dann erhitzte, und nachdem die Temperatur die gewünschte Höhe erreicht hatte, in die erste Röhre so viel Luft einliess, bis das Quecksilberniveau in beiden Röhren gleich war, dann liess er abkühlen und bestimmte das Vergleichsvolumen der Luft.

Sind V und H die Drucke und Volumen der Luft, V' und H' des Dampfes, nimmt die Luft bei der Temperatur der Umgebung t ein Volumen v beim Drucke H'' ein, so ist

$$D = \frac{PVH}{v \cdot \alpha_t H'' V' H'}, \quad \text{oder sehr nahe } D = \frac{P}{v \cdot \alpha_t H''}.$$

3a) Verdrängungsmethode unter Anwendung von Flüssigkeiten.

Statt das Volumen des Dampfes direkt abzulesen, kann man auch die von dem entwickelten Dampfe ausgetriebene Quecksilbermenge wägen und aus ihrem Gewicht nach Anbringung der nöthigen Correction das Volumen des Dampfes berechnen. A. W. HOFMANN (68) erhitzte die Substanz in dem geschlossenen weiteren und oben etwas aufgeblasenen Schenkel einer U-Röhre, deren anderer Schenkel ziemlich eng war und bestimmte das Gewicht des aus demselben ausgetriebenen Quecksilbers, während TH. WERTHEIM (69) dasjenige des zurückgebliebenen ermittelt.

Zweckmässiger ist es, die U-förmige Röhre durch eine Kugel mit PERENOUD (70) von 150 Cbcm. zu ersetzen. Man giebt dann dem Apparat am besten beistehende Gestalt. Die Spitze des Ballons b ist ursprünglich offen, oder es ist an denselben ein weiteres Glasrohr angesetzt, das man nachträglich capillar auszieht. Man führt durch diese Oeffnung die gewogene Menge G Substanz ein, und zwar, wenn sie fest, in einem offenen Glasröhrchen, wenn sie flüssig, in einem Gefäss mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, eventuell kann man sie auch in dünne Glasröhrchen einschmelzen. Durch a giesst man aus einem gewogenen Gefäss Quecksilber in den Ballon. Ist die Capillare gefüllt, so schmilzt man zu. Dann giesst man Quecksilber nach, bis es aus c ausfliesst. Ist der Ballon in das Bad gebracht, so stellt man unter die Mündung des Rohres c ein Gefäss, in das das bei der Dampfbildung austretentende Quecksilber fliesst. Nachdem die Temperatur des Bades T und der Barometerstand P abgelesen worden ist, hebt man den Ballon aus dem Bade und be-

a b c

(Ch. 93.)

zeichnet das Niveau des Quecksilbers in der Kugel durch einen Papierstreifen. Der Abstand der Marke von dem Niveau des Rohres c in Quecksilberdruck reducirt auf 0° sei h_0. Ferner sei t die Anfangstemperatur des Quecksilbers, α der Ausdehnungscoefficient desselben, s seine Spannkraft bei $T°$, d_T die Dichte desselben bei $T°$, V das beobachtete, ${}_0V_{760}$ das Volumen des Dampfes bei 0° C. und 760 Millim. D die Dichte des Dampfes bezogen auf Luft. A sei das Gewicht des angewandten, B das des ausgeflossenen Quecksilbers. Setzt man d_0 gleich 13·596, den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases = 0·0000275, den der Gase = 0·00366, das Gewicht eines Cbcm. Luft bei 0° und 760 Millim. = 0·001296, so wird

$$V = \frac{B}{d_T} - \frac{A}{d_0}(\alpha_T - 0\cdot0000275)(T - t), \quad {}_0V_{760} = \frac{P + h_0 - \sigma_T}{V_{760}(1 + 0\cdot00366\,T)}, \quad D = \frac{G}{{}_0V_{760}\,0\cdot001296}.$$

WATTS (70a) verwendet eine Glaskugel von ca. 150—200 Cbcm. Inhalt, die an ihrem oberen Theil einen kurzen Hals hat, in den eine oben umgebogene, unten sich conisch verengernde Glasröhre so eingeschliffen ist, dass ihr in die Kugel gehendes Ende fast bis an den Boden derselben reicht. Die Kugel wird mit Quecksilber gefüllt, in den Hals die in einem Röhrchen abgewogene Substanz hv gelegt und diese dann durch den Stöpsel niedergedrückt. Man erhitzt in einem Oelbade von der Temperatur T und bestimmt das Gewicht des ausfliessenden Quecksilbers W_1. Die Berechnung erfolgt nach Formeln ganz analog den vorstehenden.

Bei einem Apparat von V. MEYER (71), dessen Construction zeitlich dem des PERENOUD'schen vorausgeht, ist das an die Kugel angeschmolzene Rohr a (Fig. 94) etwas oberhalb a abgeschnitten und wird die Kugel mit leicht schmelzbarem Metall, geschmolzenem WOOD'schem Metall, wie es von SCHUCHARDT in den Handel gebracht wird, gefüllt. Durch die ziemlich weite Röhre a lässt man dann die in einem kleinen Gefäss enthaltene, zu untersuchende Substanz in die Kugel steigen. Diese wird, an einem Drahte aufgehängt, in einem passenden Bade erhitzt. Man kann sie z. B. in einen Tiegel von ca. 400 Cbcm. Inhalt, der mit ca. 120 Grm. Schwefel beschickt ist, hängen, diesen bedecken, dann bis zum Sieden erhitzen, und dann herausziehen. In dem Moment des Herausziehens muss man die Stellung des WOOD'schen Metalles im Innern der Kugel markiren.

Für den Siedepunkt des Schwefels, der bei 444·2° C. liegt, wird, wenn G und A sich auf das WOOD'sche Metall beziehen, dessen Ausdehnungscoefficient 0·036 ist, und dessen spec. Gew. bei 442·2° $\frac{3}{4}$ so gross als das des Quecksilbers ist, und ferner p den oben bestimmten uncorrigirten Niveauunterschied bedeutet,

$$D = \frac{G \cdot 14146000}{(B - 0\cdot036\,A)(P + \frac{3}{4}p)}.$$

Für Orte mit einem Barometerstand von 760 Millim. wird der Siedepunkt des Schwefels 447·7° und die obige Constante 14216000.

Mit Recht bemerkt J. W. BRÜHL (73), dass die Methode von GAY-LUSSAC-HOFMANN mit Quecksilber nur bis ca. 220° richtige Resultate giebt, da dann die Tension des Quecksilberdampfes zu schnell wächst. Schon bei niederen Temperaturen ist es zweckmässig, der Tension des Quecksilbers Rechnung zu tragen, indem man in einem ersten Versuch den durch den Quecksilber-Dampf verursachten Druck b' allein, in einem zweiten nach Einführung der Substanz den gesammten Druck ermittelt, der gesuchte Gasdruck B_0 folgt aus

$$B_0 = \frac{b - b'}{1 + 0\cdot000181\,t}.$$

Für Dampfdichtebestimmungen unterhalb von 100° hat N. v. KLOBUKOW (75a) die Verdrängungsmethode zu genauen Versuchen eingerichtet. Er ordnet seinen Apparat nahezu in der Art eines Gewichtsthermometers an.

3b) Verdrängungsmethode unter Anwendung von Gasen.

Die erste Anordnung rührt von DULONG her (80). An einem Ballon ist ein Capillarrohr angeschmolzen, das zu einem in Quecksilber tauchenden Barometerrohr führt. In den Ballon bringt man die Substanz, erhitzt sehr schnell und bestimmt die Druckänderung, eine Diffusion soll bei schnellem Arbeiten nicht eintreten.

Später hat L. PFAUNDLER (75b) eine ähnliche Construction benutzt, nur dass er nicht einen Ballon verwandte, sondern zwei oder mehrere, die durch Capillarröhren verbunden waren, um die Diffusion zu vermeiden.

Den Apparat von V. MEYER (76) stellt die nebenstehende Figur dar und zwar in $\frac{1}{10}$ der natürlichen Grösse.

An ein cylindrisches Gefäss von ca. 100 Cbcm. Inhalt und etwa 200 Millim. Höhe wird ein etwa 600 Millim. langes und 6 Millim. weites Glasrohr angeschmolzen, das oben in einer Erweiterung *d* endigt und durch einen Kautschukpfropfen verschlossen ist. Etwa in einer Höhe von 500 Millim. ist ein enges, seitliches, nach unten umgebogenes Rohr angesetzt, dessen Ende unter Wasser unter einem calibrirten Rohr endigt; man kann auch das Rohr erst oberhalb des Wassers im Messrohre endigen lassen. Das Rohr *db* steckt in einem weiteren Rohre, das von den aus der in *c* befindlichen Substanz entwickelten Dämpfen erfüllt ist. Dieses Rohr wird je nach der Temperatur aus Glas oder aus Schmiedeeisen, das unten zusammengeschweisst wird, hergestellt.

d a g 1/10 b c

(Ch. 94.)

CRAFTS (76a) richtet den Apparat von V. MEYER so ein, dass er ein abgemessenes Volumen irgend eines Gases einführen kann und das von demselben verdrängte Gasvolumen misst. Er verbindet dazu das erhitzte Porzellanrohr mit zwei calibrirten und in $\frac{1}{10}$ Cbcm. getheilten U-Röhren. Aus dem einen leitet er durch Eingiessen von Quecksilber in den einen Schenkel das zu untersuchende Gas, das sich in dem andern Schenkel befindet, durch ein dünnes Porzellan- oder Platinrohr auf den Boden des Erhitzungsgefässes. Das ausgetriebene Gasvolumen fängt er in dem andern U-Rohr auf.

V. MEYER (85b) verwendet auch horizontal liegende Platin- oder Porzellancylinder, an die capillare Enden angesetzt sind. Von der einen Seite wird das zu untersuchende Gas eingeleitet, auf der andern tritt das verdrängte aus. Man kann auch ebenso wie CRAFTS verfahren. Haben beide Gase denselben Ausdehnungscoefficienten, so muss das verdrängte Volumen gleich dem eintretenden sein, dies ist bis zu 170° bei Sauerstoff und Stickstoff der Fall. Die kleinen Unterschiede, wie sie sich bei den genauen Versuchen von REGNAULT ergeben, kann diese Methode nicht erkennen lassen.

Als Heizflüssigkeit dienen Wasser (S.-P. 100°), Xylol (S.-P. 140°), Anilin (S.-P. 184·5°), Methylbenzoat (S.-P. 192°), Diphenylamin (S.-P. 310°), Anthracen (S.-P. 335°), Anthrachinon (S.-P 368°), Phosphorpentasulfid (S.-P. 72°), Bleibäder oder ein PERROT'scher Ofen.

Handelt es sich um Anwendung sehr hoher Temperaturen, so construirt man den inneren Theil aus Platin, glasirtem Porzellan [BAYEUX, Manufacture Grosse (77), die Apparate müssen aber dann sehr langsam angewärmt werden], oder man beschlägt auch das Glasgefäss mit Lehm (78). TROOST (79) verwendet Glasapparate von APPERT frères in Clichy, mit denen man bis zum Siedepunkt des Selens gehen kann.

Handelt es sich um Messungen bis zu höchsten Temperaturen von ca. 1700°, so müssen besondere Vorrichtungen verwendet werden. Dieselben sind in dem soeben erschienenen Buche von C. LANGER und V. MEYER, Pyrochemische Untersuchungen, F. Vieweg 1885, beschrieben.

H. SCHWARZ (82) erhitzt das Mantelrohr einfach in einem Verbrennungsofen, und legt dasselbe in einen Blechtrog, der auf den Trägern der Thonrinnen ruht, und unten mit Asbest ausgefüttert ist. Die Substanz befindet sich vor dem Versuch in einem Porcellan- oder Platinschiffchen oder in einer kleinen Kugel in dem aus dem Apparat herausragenden Theile des Rohres. Ist die Temperatur constant geworden, so neigt man das Rohr und lässt das Schiffchen etc. nach den heissen Stellen hingleiten.

V. MEYER (82a) hält diese Anordnung nicht für so zweckmässig als die seinige, da bei der schrägen Stellung des Verdampfungsrohrs die Diffusion viel leichter eintritt, als bei der vertikalen.

Die Menge der zu untersuchenden Substanz wird bei der V. MEYER'schen Methode so gewählt, dass ihr Dampf *b* etwa bis zu $\frac{1}{3}$ füllt. Sie wird in ein kleines Glasgefäss gebracht, und sobald die Temperatur constant geworden ist, was daraus ersichtlich ist, dass aus *c* keine Gas-

blasen mehr entweichen, unter kurzem Oeffnen des Kautschukpfropfens in den Apparat hinein geworfen und zugleich wird über *c* die graduirte Röhre gestülpt.

Statt den Kautschukpfropfen zu öffnen, kann man mit L. MEYER (82b) auch durch den Kautschukstöpsel einen unten umgebogenen Draht führen, der sich in Folge der Elasticität des Kautschuks hin- und herdrehen lässt, dabei lässt er das die Substanz enthaltende Gefäss, das ursprünglich auf ihm aufliegt, fallen. Noch zweckmässiger ist es mit G. WIEDEMANN etwa gegenüber von *a* ein etwas weiteres Glasrohr *g* anzublasen, durch das ein Glasstab *m* geht. Diesen drückt ein über das Ende von *g* und den Glasstab gezogener Kautschukschlauch gegen die Wandung des vertikalen Rohres. Auf denselben wird das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz gebracht. Zieht man dann *m* zurück, so fällt die Substanz hinab. Andere ähnliche Vorrichtungen sind von PICCARD (83) und VALENTE (83a) angegeben worden.

Zu dem Gelingen des Versuches ist es wesentlich, dass die Verdampfung möglischst schnell vor sich gehe (81); man muss daher die Flüssigkeit in Gläschen bringen, welche bei dem Einwerfen in den Apparat zertrümmert werden, und darf ja nicht etwa an den Boden Asbest hinbringen, um diesen gegen das Zertrümmertwerden zu schützen (vergl. auch pag. 247 die Anmerkung). Aus nicht zerbrechenden Gefässen geht die Verdampfung viel zu langsam vor sich. —

Sowie das Gefäss hinuntergefallen und geplatzt ist, tritt ein Verdampfen der Substanz ein und die Dämpfe verdrängen ein ihnen gleiches Volumen Gas, das in dem Rohre *l* aufgefangen wird. Man füllt am besten das Rohr mit Stickstoff. Ist *S* das Gewicht der Substanz, *t* die Temperatur des Wassers im Cylinder, in das die graduirte Röhre beim Messen des Gasvolumens eintaucht, *B* der auf 0° reducirte Barometerstand, *w* die Tension des Wasserdampfes bei *t*°, *V* das gesammte gemessene Stickstoffvolumen, so ist die Dampfdichte

$$D = \frac{587880}{(B - w)\,V}\,(1 + 0{\cdot}00366\,t).$$

Gegen die V. MEYER'sche Methode sind von PETTERSSON und EKSTRAND (85) auf Grund experimenteller Vergleichungen mit der DUMAS'schen zwischen 100 und 214° Einwände erhoben worden. Sie fanden bei der ersteren immer kleinere Werthe als bei der letzteren. Als Hauptfehlerquelle betrachten sie die Condensation von Luft auf der Substanz, welche bei der DUMAS'schen Methode durch das Kochen vermieden wird.

Andere Methoden.

Statt dass man das Volumen des reinen Dampfes einer gegebenen Menge Flüssigkeit bestimmt, kann man demselben auch einen grossen Ueberschuss eines permanenten Gases, Luft, Wasserstoff etc. beimischen. Der Dampf verhält sich dann, wie unter geringerem Drucke hier schon bei dem Siedepunkte, wie ein Gas und lassen sich so Dampfdichtebestimmungen bei relativ niedrigen Temperaturen ausführen. Dabei ist es erforderlich, das Volumen des permanenten Gases genau zu ermitteln und dasselbe von dem Gesammtvolumen abzuziehen. Dadurch erhält man das Volumen des Dampfes von bestimmtem Gewicht und daraus die Dampfdichte.

In dieser Art haben REGNAULT (87) und auch PLAYFAIR und WANKLYN (88) sowohl die Methode von GAY-LUSSAC, als auch diejenige von DUMAS abgeändert.

Eine andere Modification rührt von CARIUS (89) her. Er schmilzt eine abgewogene Menge Substanz in ein Kügelchen ein, bringt sie in eine mit einem indifferenten Gase gefüllte Glasröhre, zieht diese zu einer Spitze aus und schmilzt unter Ablesung von Temperatur und Druck zu. Hierauf zerschellt man das Kügelchen, erhitzt die Röhre längere Zeit unter stetem Drehen bei constanter Temperatur, blässt die Spitze auf und schmilzt sie, wenn kein Gas mehr entweicht, unter Ablesung von Temperatur und Barometerstand wieder zu. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre unter einer Flüssigkeit, welche die Dämpfe der rückständigen Substanz absorbirt und findet durch Wägung und Messung das Volumen des noch vorhandenen indifferenten Gases und weiter den ganzen Inhalt des Gefässes.

REGNAULT's, PLAYFAIR's und WANKLYN's Messungen, bei denen ein Volumen *V* eines permanenten Gases vom Drucke *H* und der Temperatur *t* eingeführt wird, berechnen sich, wenn *V'* das Gas- und Dampfvolumen bei der Temperatur *T* und dem Druck *H'* ist,

$$D = \frac{P}{V'\alpha_T H' - V\alpha_t H}.$$

HORSTMANN (91) und nach ihm NAUMANN (92) wollen, sich stützend auf Untersuchungen von WANKLYN (93), BERTHELOT (94) und REGNAULT (95) (s. unter Spannkräften von Gemischen), die Dampfdichten in der Weise bestimmen, dass sie durch mit Wasser nicht mischbare, flüchtige Substanzen Wasserdampf leiten und das Mengenverhältniss der überdestillirenden Bestandtheile ermitteln. Bezeichnet G das Gewicht des einen überdestillirenden Bestandtheiles, hier also das des Wassers, d dessen Dampfdichte, p die Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstande b, gelten G, D, $B = b - p$ für den anderen Bestandtheil, so ist

$$\frac{g}{d} : \frac{G}{D} = \frac{p}{P}, \quad \text{also} \quad D = \frac{dGp}{gP}.$$

Für Wasser ist $d = 18$, p aus den REGNAULT'schen Tabellen zu entnehmen, und lässt sich D bestimmen, da g und G sich aus dem Versuche ergeben (vergl. hierzu auch H. KOPP, Chem. Ber. 11, pag. 689. 1878).

Die Methoden, bei denen man zwei Gase oder Dämpfe mit einander mischt, können indess nur dann richtige Werthe liefern, wenn das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche und das DALTON'sche Gesetz gelten (96).

Bestimmt man die Dichte Δ eines Gases oder Dampfes, der mit einem andern gemischt ist, so gilt folgende Gleichung:

$$\Delta = \delta \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon}{h}}.$$

Hier ist δ die theoretische Dichte des Dampfes, h seine Spannkraft, berechnet mit δ und ε, dem Ueberschuss der Summe der Spannkräfte beider Dämpfe, berechnet aus ihren theoretischen Dichten über den beobachteten Druck.

Für nahezu gleiche Werthe von ε wird demnach die beobachtete Dichte um so mehr die wahre übersteigen, je kleiner die Menge des Dampfes im Gemische ist. Durch successive Beimischung von Chlorkohlenstoff zu Chlorsilicium konnten des letzteren Dichte von 6·27 bis 8·20 gesteigert werden. Chlorsilicium für sich ergab Dichten zwischen 6·0 und 5·94.

Diese Ergebnisse fanden sich nach TROOST und HAUTEFEUILLE, auch bei den Versuchen von WURTZ mit Phosphorchlorid im Phosphorchlorürdampf wieder. Hatte ersteres Spannungen von 423 und 170 Millim., so waren nach WURTZ (97) bei 175° die Dichten 6·68 und 7·74—8·30. Zu beachten ist, dass unter diesen Umständen bei dissociirbaren Gasen die Zersetzung grösser ist, als im ungemischten Zustande, wenn das beigemischte Gas nicht gerade eines der Zersetzungsprodukte darstellt wie bei den Versuchen von WÜRTZ (90), um die Dampfdichte des Phosphorchlorides zu ermitteln. Er mischte denselben Chlorürdampf zu, um das Zerfallen des Chlorids in Chlorür und Chlor zu verhindern.

Für praktische Zwecke hat BUNSEN (97a) vorgeschlagen, die Ausflusszeiten t und t_1 zweier Gase von den specifischen Gewichten s und s_1 aus einer engen Oeffnung zu ermitteln; es ist dann

$$s : s_1 = t_1^2 : t^2.$$

AD. NEGRI (98) registrirt den Ausfluss mit einer elektrischen Uhr, welche genau die Zeit des Ausfliessens eines bestimmten Gasvolumens anzeigt. Er nennt seinen Apparat »Pneumodensimeter«.

Eine auf dasselbe Princip gegründete Methode zu mehr praktischen Zwecken hat PLETTNER (99) vorgeschlagen.

Das Princip des Aräometers hat N. v. KLOBUKOW (98a) zu Dampfdichtebestimmungen verwendet. Der Grundgedanke der Methode ist folgender:

Der Aräometerkörper besteht aus einem cylindrischen, dünnwandigen Gefäss a, das oben abgeschlossen ist und unten eine enge Oeffnung besitzt, durch die sein Innenraum mit der Sperrflüssigkeit im Schwimmgefäss communicirt. Hier findet die Bildung des Dampfes statt. Am oberen Theile von a ist ein Hohlraum von Kugelgestalt angeschmolzen, der durch eine vertikale Röhre, die als Stiel des Apparates dient, mit der Luft communicirt. Diesem Theil kommt die Function eines Schwimmers zu. Man belastet dies Aräometer in passender Weise so, dass es bis zu einer auf dem Stiel angebrachten Marke (einem elektrischen Contakt) in dem Quecksilber schwimmt. Hierauf wird durch das offene Ende unter Quecksilber eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingebracht und bis zu einer passenden Temperatur erhitzt, bei der

alle Flüssigkeit vollkommen verdampft ist. Man belastet dann von Neuem, bis wieder dieselbe Marke den Quecksilberspiegel berührt. Dann verschliesst man das untere Ende, zieht das Glasrohr heraus und bestimmt die Höhe, bis zu der das Quecksilber in demselben steht. Aus der Mehrbelastung, die das dem Volumen des Dampfes entsprechende Gewicht der Sperrflüssigkeit angiebt und dem durch die letzte Messung erhaltenem Drucke ergiebt sich die Dichte.

Zur Bestimmung der Dichte der Gase sind mehrfach Differentialmanometer vorgeschlagen, deren einer Schenkel das zu untersuchende Gas enthält und deren anderer mit der Atmosphäre communicirt.

Tabellen zur numerischen Berechnung der Dampfdichten hat BROWN (100) gegeben.

Gase.*)

Im Folgenden sollen die Hauptresultate der Bestimmungen der Dichte und deren Beziehungen zu der Zusammensetzung der Körper besprochen werden.

I. Gase und Dämpfe.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit des MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetzes lässt sich theoretisch aus der kinetischen Gastheorie das ursprünglich auf anderem Wege gefundene »AVOGADRO'sche Gesetz« ableiten. Durch diese theoretische Begründung ist dasselbe von einem blossen Ausdruck von Regelmässigkeiten zu einem Gesetz erhoben worden.

Das AVOGADRO'sche Gesetz lautet:

»Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina der verschiedensten Gase gleich viel Moleküle.«

Die Gewichte gleicher Volumina, also die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe geben daher auch die relativen Molekulargewichte derselben. Setzt man das specifische Gewicht des Wasserstoffs gleich zwei, so erhält man für die übrigen Gase die Molekulargewichte selbst. Hieraus ist ersichtlich, welche grosse Bedeutung die Bestimmung der Dampfdichte hat.

Multiplicirt man die auf Luft $= 1$ bezogenen Dichten mit 28·9, so erhält man die auf $H_2 = 2$ bezogenen.

Bei den Gasen und Dämpfen wird die aus den Beobachtungen bei einer Temperatur und einem Drucke abgeleitete Dichte nur dann mit dem theoretisch aus dem AVOGADRO'schen Gesetz gefundenen Werthe übereinstimmen, falls das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz streng giltig ist.

Die durch die vorhandenen Abweichungen hervorgebrachten Differenzen sind aber zu klein, als dass nicht die für den Chemiker wichtige Entscheidung, welches *n* fache das Molekulargewicht (wo *n* eine ganze Zahl ist) des aus der Analyse gefundenen ist, geliefert werden könnte.

---

*) 100a) KOPP, Chem. Ber. 16, pag. 2458. 1883; Beibl. 8, pag. 2. 100b) G. TSCHERMAK, LIEB. Ann. 112, pag. 129. 1859 u. 114, pag. 25. 1860; Sitzungsber. d. Wien. Akad. 35, pag. 18. 1859; 37, pag. 525. 1859; 38, pag. 873. 1860. 100c) H. SCHRÖDER, WIED. Ann. 11, pag. 997. 1880 u. 14, pag. 656. 1881; Chem. Ber. 13, pag. 1560. 1880. 100d) W. OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chem., pag. 336. 101) R. SCHIFF, LIEB. Ann. 220, pag. 297. 1884. 102) W. RAMSAY, Chem. Ber. 13, pag. 2147. 1880; Beibl. 5, pag. 163. 103) RAMSAY, Chem. News. 46, pag. 183. 1882; Beibl. 7, pag. 67. 104) RAMSAY, Chem. News. 40, pag. 173. 1879; Beibl. 7, pag. 67. 1883. 105) WEGER, LIEB. Ann. 221, pag. 61. 1884; Beibl. 8, pag. 153. 106) V. STAEDEL, Chem. Ber. 15, pag. 2859. 1882; Beibl. 6, pag. 184. 107) L. MEYER, Chemische Theorien, 4. Aufl., pag. 289. 1884. 108) JUNGFLEISCH, C. R. 64, pag. 911. 1867. 109) SCHIFF, LIEB. Ann., Bd. 220, pag. 287. 1884. 110) SCHIFF, LIEB. Ann. 220, pag. 325. 1884. 111) E. ELSÄSSER, LIEB. Ann. 218, pag. 302. 1883; Beibl. 7, pag. 629. 112) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 113) CARIUS, KOLBE, J. 2, pag. 287. 1834. 114) BUFF, LIEB. Ann. Suppl. 4, pag. 16. 1865/66. 115) L. MEYER, Mod. Theorien der Chem., 4. Aufl., pag. 26. 116) R. SCHIFF, LIEB. Ann., pag. 304. 117) L. MEYER, Moderne Theorie, 4. Aufl., pag. 290. 1884. 118) BRÜHL, Ann. Chem. Pharm. 203, pag. 269 u. ff. 1880. 119) F. KRAFFT, Chem. Ber. 15, pag. 1687. 1882; Beibl. 6, pag. 769. 120) F. KRAFFT, Chem. Ber. 16, pag. 1714. 1883; Beibl. 7, pag. 842. 121) KRAFFT, Chem. Ber. 15, pag. 1687. 1882; Beibl. 6, pag. 769. 121a) R. SCHIFF, LIEB. Ann. 223, pag. 247. 1884; Beibl. 8, pag. 642. 122) JUNGFLEISCH, C R. 64, pag. 911. 1867. 123) H. KOPP, LIEB. Ann. 128, pag. 193. 1863.

Aus den Dichten der Dämpfe und Gase lassen sich zunächst keine Schlüsse auf die Dimensionen ihrer Moleküle ziehen, indem diese gegenüber den mittleren Abständen derselben verschwinden, dagegen haben wir früher unter (Aggregatzustand, Bd. I, pag. 153) gesehen, wie dies aus der Betrachtung der Abweichungen von dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz und aus der der Reibungscoefficienten möglich ist.

Auf die abnormen Dampfdichten kommen wir unter Dissociation zurück.

Dichte der Flüssigkeiten.

Nach den Ausführungen pag. 232 haben wir die Molekularvolumina der Flüssigkeiten*) bei entsprechenden Zuständen resp. beim Siedepunkt zu bestimmen, dabei ergeben sich folgende z. Thl. nur sehr angenäherte Regelmässigkeiten (s. weiter unten), die zuerst von KOPP und SCHRÖDER aufgestellt worden sind.**) Ein Grund für die nur angenäherte Gültigkeit könnte sein, dass die Siedepunkte nicht wirklich correspondirenden Zuständen entsprechen.

1. Isomere Körper aus derselben Reihe, bei denen die Bindungen ähnliche sind, zeigen nahezu gleiches Molekular-Volumen. Darauf, dass dies nicht streng der Fall ist, hat ausser anderen THORPE aufmerksam gemacht.

Dies zeigen die je einer Reihe angehörigen folgenden Körper:

	Mol.-Vol.		Mol.-Vol.		Mol.-Vol.
Propionsäure	85·4	Valeriansaures Methyl	149·2	Chloräthylen	86·1
Ameisensaures Aethyl	85·3	Buttersaures Aethyl	149·3	Aethylidenchlorid	88·4
Essigsaures Methyl	84·7	Essigsaures Butyl	149·3	Mercaptan	76·0
		Ameisensaures Amyl	149·8	Schwefelmethyl	75·7.

Dass nicht alle Isomeren gleiche Volumina haben, zeigen z. B.: Anilin Mol.-Vol. = 106·4, Picolin Mol.-Vol. = 111·5.

2. Gleichen Zusammensetzungsdifferenzen D bei chemisch ähnlichen Körpern entsprechen auch gleiche Differenzen Δ der Molekular-Volumina.

a) Der Zunahme von $D = nCH_2$ entspricht nahezu $\Delta = n \cdot 22$. So ist z. B.

	Mol.-Vol.	Δ		Mol.-Vol.	Δ		Mol.-Vol.	Δ
Ameisensäure	41·4	22·2	Methylalkohol	42·1	20·1	Ameisens. Methyl	63·4	21·4
Essigsäure	63·6	21·8	Aethylalkohol	62·2	3×20·6	Essigs. Methyl	84·8.	22·8
Propionsäure	85·4	21·7	Amylalkohol	124·0		Essigs. Aethyl	107·6	18·9
Buttersäure	107·1	23·4	Aldehyd	56·4	21·0	Butters. Methyl	126·5	22·8
Valeriansäure	130·7		Aceton	77·4		Butters. Aethyl	149·3	24·3
Alkohol	62·1		Benzol	96·0		Valerians. Aethyl	173·6	
Aether	106·0	2×21·9	Cymol	184·3	4×22·1.			

*) Wir verzichten darauf, in einer Tabelle die bisher beobachteten Molekularvolumina mitzutheilen, sondern geben im Folgenden nur die Titel der Arbeiten, in denen sich eine grössere Anzahl von Zahlenangaben findet. In speciellen Fällen werden wir die Einzeluntersuchungen citiren. BUFF, LIEB. Ann. Suppl. 4, pag. 129. 1865. — H. KOPP, POGG. Ann. 56, pag. 371. 1882; 72, pag. 1 u. 273. 1847; 75, pag. 98. 1848. LIEB. Ann. 50, pag. 74. 1844; 92, pag. 1. 1854; 94, pag. 118; 95, pag. 121. 1855; 96, pag. 153, 303. 1855; 97, pag. 374; 100, pag. 19. 1856; 128, pag. 193. 1863. — W. LOSSEN u. A. ZANDER, LIEB. Ann. 225, pag. 109. 1884. — LOSSEN, LIEB. Ann. 214, pag. 81. 1882; Beibl. 7, pag. 1. — J. J. PIERRE, Ann. Chim. Phys. [3] 15, pag. 325. 1845; 19, pag. 193, 205. 1847; 21, pag. 336. 1847; 31, pag. 118; 33, pag. 199. 1851. — PIERRE u. PUCHOT, Ann. Chim. Phys. [4] 22, pag. 234; 28, pag. 71, 363; 29, pag. 228. — RAMSAY, Journ. Chem. Soc. 1879, pag. 463. 1881; pag. 49, 63 u. 66. — R. SCHIFF, Chem. Ber. 14, pag. 2761. 1881; Beibl. 6, pag. 145; Chem. Ber. 15, pag. 1270. 1882; Beibl. 6, pag. 610. Atti R. Acc. dei Lincei [3] 13. 1882; Beibl. 7, pag. 210; LIEB. Ann. 220, pag. 71 u. 278. 1883; Beibl. 8, pag. 413. — H. G. F. SCHRÖDER, Die Molekularvolumina der chemischen Verbindungen. 1843; POGG. Ann. 52, pag. 288. 1841; WIED. Ann. 11, pag. 997. 1880. — T. E. THORPE, J. Chem. Soc. 1880, pag. 141 u. 327; Beibl. 5, pag. 1. — F. WEGER, LIEB. Ann. 221, pag. 61. 1883; Beibl. 8, pag. 153. — ZANDER, LIEB. Ann. 214, pag. 138; Inaug.-Dissert., Königsberg 1882; Beibl. 7, pag. 1 u. 69.

**) KOPP (100a) hat dieselben stets nur als eine Art von Interpolationsformeln aufgefasst.

b) Bei dem Eintritt von *n*-Atomen Brom an Stelle von *n*-Atomen Chlor ändert sich das Molekularvolumen um ca. $n \times 5 \cdot 2$.

	Mol.-Vol.	Δ		Mol.-Vol.	Δ		Mol.-Vol.	Δ
Bromäthyl	78·4	5·6	Bromäthylen	98·7	13·6 =	Bromphosphor	108·6	14·7 =
Chlormethyl	72·8	5·6	Chloräthylen	85·1	2×6·8	Chlorphosphor	93·9	3×4·9.

3. Ersetzt man 2H durch C, so ändert sich im Allgemeinen das Molekular-Volumen nur wenig.

	Mol.-Vol.		Mol.-Vol.		Mol.-Vol.
Benzoesaures Aethyl	173·6	Bittermandelöl	118·4	Phenol	103·8
Valeriansaures Aethyl	173·5	Valeral	118·8	Aether	106.

Bei diesen Beispielen vergleicht man übrigens Verbindungen mit verschiedener Bindung.

4. Ersetzt man H_2 durch doppelt gebundenen O, so ändert sich oft das Molekular-Volumen nur wenig.

Alkohol	62·1	Cymol	184·3	Chloräthyl	72·9	Aether	106·0
Essigsäure	63·6	Cuminol	189·2	Chloracetyl	74·7	Essigsaures Aethyl	107·6
						Essigsäureanhydrid	110·0.

Eine genauere Untersuchung zeigt, dass die eben besprochenen Regelmässigkeiten, denen sich noch eine Reihe anderer an die Seite stellen liessen, auch angenähert nur so lange gelten, als man, mit Kopp zu reden, in derselben Gruppe bleibt oder, nach der neueren Ausdrucksweise, Verbindungen vergleicht, bei denen die Art der Bindungen die gleiche ist, also nicht etwa ungesättigte, resp. solche mit doppelten Bindungen mit solchen einfacher Bindung zusammenstellt. Eine Vergleichung von Verbindungen mit ringförmiger und kettenförmiger Bindung erscheint vor allem ungerechtfertigt und dürften die hierbei erzielten Schlüsse nicht stichhaltig sein (s. w. u.).

Die oben aufgeführten Regelmässigkeiten lassen sich unter der Annahme erklären, dass das Atom eines jeden Elementes in die Verbindungen mit einem ganz bestimmten constanten Atomvolumen eintritt und dass das Molekular-Volumen der Verbindung gleich der Summe der Volumina der einzelnen Atome ist. Die Atomvolumina der Elemente sind je nach der Art der Bindung oder, nach der alten Ausdrucksweise, je nachdem sie im Radikal oder ausserhalb des Radikals sich befinden, verschieden. (Dies Ergebniss haben Kopp, Buff u. A. gewonnen.) Wie die Atomvolumina zu berechnen sind, haben wir oben pag. 233 angedeutet.

Zu beachten ist, dass, wenn man die Atomvolumina je nach der Art der Bindung als variabel betrachtet, man diese Variabilität nicht nur für das eine der Atome, bei welchem Doppelbindungen stattfinden, annehmen darf. Es besitzt also nicht etwa in der Gruppe $C = O$ der doppelt gebundene Sauerstoff allein ein anderes Atomvolumen, als wenn er einfach gebunden ist, und der Kohlenstoff das normale, sondern wahrscheinlich haben beide ihren Werth verändert. Wir kennen aber nur die Summe der Veränderungen.

In der folgenden Tabelle sind nach Thorpe die Atomvolumina der Elemente in flüssigen Verbindungen, so weit sie festgestellt sind, gegeben. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf doppelt gebundene Atome, dabei ist angenommen, dass der Kohlenstoff das normale Volumen besitzt, dass also alle Abweichungen des Atomvolumens von dem unter Annahme einfacher Bindungen berechneten allein von den mit dem Kohlenstoff verbundenen Elementen herrühren.*)

*) G. Tschermak (100b) und H. Schröder (100c) haben andere Ansichten aufgestellt. Auf die des Ersteren, die mit der Erfahrung im Widerspruche stehen, verweisen wir nur. Der Letztere nimmt an, dass bei organischen Verbindungen die Atomvolumina ganze Vielfache eines und desselben, aber etwas variablen Grundvolumens der Stere (s. w. u.) sind. Die Grösse der Stere schwankt zwischen 6·7 und 7·5. Schröder stellt den Satz auf: Die Zahl der Raumeinheiten oder Steren der gesättigten Verbindungen C_nH_nO beträgt so viel, als die Zahl der Atome ist, vermehrt um so viel Einheiten, als Atome Carbonylsauerstoff vorhanden sind. Jeder Doppelbindung entspricht eine Volumvermehrung um eine Stere, und dem Kohlenstoffcomplex C_6 der aromatischen Verbindungen eine solche um 8 Steren. Ostwald (100d) hat für Chlor keine ganze Sterenzahl auffinden können, für das Brom dagegen 4, für das Jod 5. (Einwände gegen diese Sterentheorie, die Schröder auch auf feste Verbindungen angewandt hat, s. w. u.)

I.	II.	III.	IV.	V.	THORPE VI.
H = 5·5*)	C = 11	Si = 30·3			Sn = 40·8
			Ti = 33·6		
	N = (s. w. u.)	P = 25·3		As = 26·3	Sb = 28·6
			V = 30·4 (26·0)**)		
	O = 7·8 (12·2)	S = 22·6 (28·6)			
			Cr = 24·5		
	F = 9·2	Cl = 22·7***)		Br = 28·1***)	J = 36·6***)

In Verbindungen scheint nach diesen Zahlen das Atomvolumen eines Elementes eine periodische Function seines Atomgewichtes zu sein. Bei den Elementen derselben Gruppe ist es entschieden nicht gleich, es wächst mit dem Atomgewicht aber langsamer als dieses. (Ueber das Verhalten im freien Zustand s. w. u.)

Auf die Atomvolumina der in verschiedener Weise gebundenen Elemente kommen wir weiter unten zurück.

Für diejenigen Elemente, deren Molekular-Volumina im freien Zustande bekannt sind, ergiebt sich aus den Molekular-Volumen der Verbindungen derselbe Werth für die Atomvolumina wie aus der direkten Bestimmung an den freien Elementen.

	Br (102)	S (102)	P (102)	Na (102)	J (103)
frei	27·13	21·6	20·9	31·0	36·75
gebunden	28·1	22·6 u. 286	25·3 u. 208	?	37·2—36.

Auch die Gruppen NO_2 (Mol.-Vol. = 32·6) und CN (Mol.-Vol. = 28), das Chlorjod (Mol.-Vol. = 58·9) treten sowohl bei Substitutionen wie Additionen mit dem Molekular-Volumen, welches sie im freien Zustande besitzen, in die Verbindungen, wie in das Chlorpikrin und das Propionitril und in C_2H_4ClJ ein. Bei der Gruppe NO_2 ist noch zu beachten, dass sie sowohl in den Nitroverbindungen als auch den salptrigsauren Estern den obigen Werth annimmt.

Aus der obigen Tabelle ergeben sich unmittelbar die früher aufgeführten Regelmässigkeiten; der Eintritt von CH_2 entspricht einer Vermehrung des Molekular-Volumens um $11 + 2 \times 5·5 = 22$; die Ersetzung von H_2 durch O einer Abnahme um 11 und einer Zunahme um 12·2, also einer sehr kleinen Zunahme um 1·2, die Ersetzung von 4H durch 2C einer Zunahme um 22 und einer Abnahme um 22, also einer Gesammtänderung Null.

Die früher aufgestellten Regelmässigkeiten sind, wie erwähnt, nur angenähert richtig; wir können daher auch nicht das Atomvolumen desselben Elementes in den verschiedenen Verbindungen als constant annehmen; und zwar gilt dies bei einer genaueren Untersuchung auch für Verbindungen, bei denen alle mehrwerthigen Atome gesättigt sind; so haben z. B. metamere Verbindungen vielfach ganz verschiedene Molekular-Volumina.

Bei Körpern derselben Reihe entspricht durchaus nicht stets einem Zuwachs von CH_2 ein gleicher Zuwachs des Molekular-Volumens. Für die Acetate, Alkohole und Aether variirt z. B. nach RAMSAY (104) das Molekular-Volumen von CH_2 zwischen 18·03 und 23·23. Nach WEGER (105) schwankt dieselbe Differenz zwischen 22 und 26. Ausserdem ist die Differenz abhängig von dem Druck, unter welchem man die Siedepunkte und damit die bei letzteren gemessenen Dichten ermittelt. Bei 20 Millim. schwankt sie von 17—21, bei 760 Millim. von 18·03—23·13, bei 5000 Millim. von 20·26—26·88, bei 30 At. von 26·1—54·3. — Diese Zahlen zeigen zugleich, dass $\Delta(CH_2)$ mit dem Druck, also auch der Temperatur zunimmt; je niedriger der Druck, um so constanter ist $\Delta(CH_2)$. — Wasser und Methylalkohol geben ganz exceptionelle Werthe.

Aehnliches folgert auch SCHIFF aus seinen eigenen Versuchen und denen von anderen, so

*) SCHIFF giebt 5·6, die Zahlen schwanken recht sehr zwischen 5·45 und 5·82, d. h. um etwa 7—8§. Ob es gestattet ist, diese Veränderlichkeit allein dem mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatomen zuzuschreiben, bleibe dahingestellt.

**) Wenn man den Sauerstoff im Vanadylchlorid als doppelt oder einfach gebunden annimmt.

***) KOPP giebt die Werthe: Cl 22·8, Br 27·8, J 37·2, Si 30·9 und 33·1, aus $SiCl_4$ und $SiBr_4$, P 25·5 und 25·2 aus PCl_3, und PBr_3, As 26·4 aus $AsCl_3$, Sb 32·3 und 33·4 aus $SbCl_3$ und $SbBr_3$, Sn 40·2 aus $SnCl_4$, und Ti 34·8 aus $TiCl_4$.

ist die Differenz der Molekular-Volumina von Aethyl- und Propylalkohol 19·09, diejenige von normalem Heptan und Oktan 23·70.

Hieraus folgt ohne Weiteres, dass die von KOPP aufgestellte Regel nach der

$$\text{Vol. } C_2 = \text{Vol. } H_4$$

sein soll, nicht richtig sein kann, denn dann müsste, falls Vol. C immer denselben Werth hat,

$$\text{Vol. } C = \text{Vol. } H_2, \text{ also stets Vol. } CH_2 = \text{Vol. } CH_2$$

sein, d. h. es müsste stets dem Aufsteigen in homologen Reihen ein gleicher Zuwachs der Molekular-Volumina entsprechen.

Einen sehr schlagenden Beweis dafür, dass man nicht das Molekular-Volumen einer Verbindung aus den Atomvolumen der Elemente berechnen kann, ist z. B. das Dekan $C_{10}H_{22}$. Sein Molekular-Volumen ist = 231·31. Würden wir aber vom Pentan, C_5H_{12} = 117·17, zu dem Dekan übergehen, indem wir sein Molekular-Volumen doppelt nehmen und Vol. H_2 = 11·2 abziehen, so würden wir 223·14 erhalten, also einen ganz anderen Werth.

Darnach würde das Atomvolumen, auch des gesättigten Kohlenstoffes, keine constante Grösse sein, sondern je nach der Natur und Verkettungsweise des Atoms variiren.

Auch für die einwerthigen Elemente, wie Cl etc., sind Variationen des Atomvolumens erkannt worden. So ist bei Isomeren

Mol.-Vol. (Aethylidenchlorid) = 88·96, Mol.-Vol. (Aethylenchlorid) = 85·34.

Berechnet man hieraus Atomvolumen (Cl), so sind die Differenzen ebenso gross, wie für den intra- und extraradikalen Sauerstoff. Dasselbe Resultat liefern die weiter unten besprochenen Substitutionsprodukte des Aethans, sowie eine Vergleichung der Chlorverbindungen des Phosphors und Antimons oder der Alkoholradikale mit den entsprechenden Bromverbindungen.

Für die Werthe des Atomvolumens (Cl) findet z. B. THORPE, wenn er constant CH_2 = 22, C = 2H setzt, aus:

CH_3CHCl_2	CH_3COCl	CCl_3COCl	CCl_3COH	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CNO_2Cl_3	CCl_4
22·5	23·3	22·7	22·9	21·6	22·7	22·5	23·2.

Im Mittel 22·7.

G. VOLLMAR und STAEDEL (106) fanden, dass die Aenderung des Molekular-Volumens bei Substitution von H durch Cl beim Aethan verschieden ist, je nachdem die Substitution in den Gruppen CH_3, CH_2Cl, $CHCl_2$ stattfindet, so dass die isomeren zwei-, drei-, vierfach gechlorten Aethane verschiedene Dichten besitzen (107).

Substituirt man für H (108) Cl im Benzol, so erhält man folgende Reihe von Verbindungen mit der Siedetemperatur *T* und dem Mol.-Vol.:

	C_6H_6	C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$	$C_6H_2Cl_4$	Cl_6HCl_5	C_6Cl_6
T	80·5	133	171	206	240	270	317
Mol.-Vol.	96·1	114·8	130·9	147·9	164·3	182·8	197·9
Δ		18·7	16·1	17·0	16·3	18·5	15·1

Die Molekular-Volumina nehmen etwa um 16·9 im Mittel zu, dabei ist die Zunahme bei den paaren Substitutionsprodukten stets kleiner (ca. 15·8) als bei den unpaaren (ca. 18·1).

Dass auch das Atomvolumen dreiwerthiger Atome wechselt, zeigt eine Vergleichung der Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors und Antimons.

Dies ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

	Mol.-Vol.		Mol.-Vol.		Mol.-Vol.		Mol.-Vol.
PBr_3	108·6	$SbBr_3$	114·6	$SbBr_3$	114·6	$SbCl_3$	97·7
PCl_3	93·6	$SbCl_3$	97·7	PBr_3	108·6	PCl_3	93·6
	15·0		16·9		6·0		4·1

Specielle Betrachtung einzelner Gruppen.

Wir vergleichen zunächst gesättigte Verbindungen oder solche ungesättigte, bei denen die Art der Bindung die gleiche bleibt.

Man hat vielfach versucht, die vorkommenden Abweichungen von den KOPP'schen Regeln für die einzelnen Gruppen chemischer Verbindungen unter allgemeinere Gesichtspunkte zusammenzufassen und hat z. B. folgende Sätze aufgestellt.

1. Das Volumen einer Säure ist stets um etwas weniges grösser als das Volumen der dieser

Säure isomeren Aetherart. Zum Beweise dieses Satzes reichen indess nach LOSSEN die bisherigen Beobachtungen nicht aus.

2. Je nach der Stellung der gesättigten Kohlenstoffatome haben die Molekularvolumina von Isomeren, wie schon hieraus hervorgeht, verschiedene Werthe. Definirt man als normal in der aromatischen Reihe diejenigen Verbindungen, welche eine einzige Seitenkette haben, als sekundär dagegen solche, wo mehr als eine Seitenkette auftritt, so gilt nach SCHIFF (109) folgende Regel:

In der Fettreihe: Die normale Verbindung zeigt bei einem höheren Siedepunkte t eine geringere Dichte und ein grösseres Volumen als die sekundäre bei einem niederen Siedepunkte. In der aromatischen Reihe: Die normale Verbindung zeigt bei einem niederen Siedepunkte eine geringere Dichte und ein grösseres Volumen. Beispiele sind die folgenden Zahlen, $t°$ ist der Schmelzpunkt, $D_4 t$ die von 4° auf Wasser reducirte Dichte bei $t°$, M das Molekulargewicht:

	$t°$	$D_4 t$	$\frac{M}{D}$	Aut.		$t°$	$D_4 t$	$\frac{M}{D}$	Aut.
Normales Hexan	68·6	0·6142	139·72	S.	Isopropylalkohol . .	81·3	0·7413	80·76	S.
Secund. Hexan .	60·8	0·6199	138·7	R.	Aceton	56·0	0·7506	77·08	S.
Normal. Heptan	98·4	0·6138	162·56	T.	Propylaldehyd . . .	46·0	0·7730	74·86	P.
Secund. Heptan	90·3	0·6160	161·98	T.	Carven	176·5	0·7127	190·40	S.
Normales Oktan	125·5	0·6107	186·26	T.	Terpentinöl . . .	156·1	0·7421	182·85	S.
Secund. Oktan .	107·8	0·6166	184·49	S.	Amylalkohol . . .	130·5	0·7154	122·74	S.
Xylol	139·2	0·7572	139·69	S.	Dimethyläthylcarbinol	101·6	0·7241	121·26	S.
Aethylbenzol .	135·8	0·7611	138·95	S.	Essigsäure	117·3	0·9463	63·2	K.
Mesitylen . .	164·5	0·7372	162·40	S.	Methylacetat . . .	32·3—33·5	0·9566	62·57	S.
Propylbenzol .	158·5	0·7399	161·80	S.	Propionsäure . . .	141·6	0·8614	85·8	K.
Mesitylen . .	164·5	0·7372	162·40	S.	Aethylformiat . . .	53·5	0·8730	84·57	S.
Aethyltoluol. .	162·0	0·7393	161·95	S.	Buttersäure	161·5—162	0·8141	107·85	S.
Propylbenzol .	158·5	0·7399	161·80	S.	Aethylacetat . . .	76	0·8324	105·70	S.
Isopropylbenzol	152·0	0·7424	101·27	P. P.	Valeriansäure . . .	175·8	0·7819	130·15	K.
Propylalkohol .	97·0	0·7366	81·28	S.	Propylacetat . . .	101·8	0·7916	128·56	S.

Nach SCHIFF würde der secundäre Kohlenwasserstoff der Fettsäurereihe mit einem normalen der aromatischen vergleichbar sein. Dagegen wies ZANDER nach, dass die Normalpropylverbindungen in der Regel ein anderes und zwar bald ein kleineres, bald ein grösseres spec. Volumen haben als die metameren Isopropylverbindungen. Für die Normalbuttersäure, sowie für deren Methyl- und Aethylester ergiebt sich ein kleineres spec. Volumen als für die Isobuttersäure und deren Ester, ebenso verhalten sich nach ZANDER die Butyl- und Amylalkohole.

3. Vergleicht man isomere Ester von gleicher Ordnung und zwar solche, bei denen sich Säure und Alkoholradikal in antilogem Sinne ersetzen, so ist stets der Siedepunkt etwas höher, das Volumen etwas grösser bei dem Ester, in welchem die Säure das kleinere, der Aether das grössere Molekulargewicht hat, wie dies besonders die Beobachtungen von ELSÄSSER bei gewöhnlicher Temperatur und SCHIFF (110) bei höherer Temperatur ersehen lassen, welche äusserst kleine Differenzen für die Molekular-Volumen isomerer Ester ergeben.

Die folgenden Tabellen geben die für eine grosse Zahl von Estern von E. ELSÄSSER (111) bestimmten Siedepunkte und Molekular-Volumina.

Siedep. b. 760 Millim.	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Isobutters.	Valerians.
Methyl	32·3	57·5	79·9	102·3	92·3	116·7
Aethyl	54·4	77·1	98·3	119·9	110·1	134·3
Propyl	81·0	100·8	122·2	142·7	133·9	155·9
Isobutyl	97·9	116·3	136·8	156·9	146·6	168·7
Amyl	123·3	—	160·2	178·6	168·8	—
Mol.-Vol.						
Methyl	62·84	83·77	104·86	126·75	126·54	149·60
Aethyl	85·14	106·15	127·37	150·37	148·86	173·44
Propyl	106·83	128·06	149·87	173·89	173·71	197·47
Isobutyl	129·95	150·10	174·23	200·53	196·01	223·40
Amyl	150·21	—	195·04	221·52	203·04	—

Die Molekular-Volumina stimmen mit denen von KOPP nahe überein, nicht so die Siedepunkte und Dichten.

SCHIFF stellt folgende Zahlen für die Molekular-Volumina bei den Siedepunkten zusammen:

$CHO_2 - C_4H_9$	$C_2H_3O_2 - C_3H_7$	$C_3H_5O_2 - C_2H_5$	$C_4H_7O_2 - CH_3$
130·74	128·56	127·83	126·00.

Hier ist die Abnahme deutlich zu ersehen.

Auch bei isomeren Chlorverbindungen zeigt sich, dass dem höheren Siedepunkt das kleinere Molekularvolumen entspricht. Beispiele sind die oben angegebenen Werthe von Aethylen- und Aethylidenchlorid und die folgenden von STÄDEL bestimmten. Sie zeigen bis zu 10 % betragende Abweichungen der einzelnen Werthe von einander.

	S.-P.	Mol.-Vol.		S.-P.	Mol.-Vol.
CH_3CHCl_2	57·7	88·18	CH_3CCl_3	74·1	107·98
CH_2ClCH_2Cl	84·1	85·24	$CH_2ClCHCl_2$	113·7	102·76
CH_2ClCCl_3	130·5	121·52	$CHClBrCH_3$	82·7	96·45
$CHCl_2CHCl_2$	146·8	119·23	CH_2BrCH_2Cl	107·0	88·01

4. Nach SCHRÖDER soll in homologen Reihen mit wachsendem Molekular-Gewicht die Siedepunktsdifferenz ab-, die Volumdifferenz zunehmen, was sich indess nach LOSSEN zunächst nicht beweisen lässt.

LOSSEN stellt nach einer sehr sorgfältigen Discussion der vorhandenen Beobachtungen folgende Sätze auf:

1. Die beobachteten Molekular-Volumina der Fettsäuren stimmen nahezu mit den nach KOPP's Regeln berechneten überein: C_n bedeutet, dass wir die Verbindung mit n-Atomen Kohlenstoff betrachten.

	C	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
berechnet	42	64	86	108	130	152
gefunden	41·3	63·6	85·6	107·8	ca. 130	ca. 153
Δ		22·3	22·0	22·2	ca. 22·2	ca. 23.

2. Die Molekular-Volumina der Alkohole der Fettreihe weichen von der KOPP'schen Regel ab. Mit Ausnahme dessen für CH_4O sind sie kleiner als die berechneten. Sie bleiben um so mehr hinter diesen zurück, je grösser das Molekular-Gewicht. Die Differenz ist kleiner als 22.

	C	C_2	C_3	C_4	C_5
Alkohol, berechnet	40·8	62·8	84·8	106·8	128·8
„ gefunden	42·4	62·3	81·0	101·6	122·6
Δ		19·9	18·7	20·6	21·0.

Dies wiederholt sich auch bei den zweiwerthigen und aromatischen Alkoholen.

	Trimethylenglycol	Propylenglycol
berechnet	92·6	92·6
gefunden	84·0	85·2.

	Benzylalkohol	Phenol	Parapropylphenol	Orthopropylphenol
berechnet	128·8	106·8	172·8	172·8
gefunden	122·8	101·7	167	165.

Beachtet man auch, dass die berechneten Werthe bei den aromatischen Verbindungen meist um 3—4 Einheiten unter den gefundenen liegen, so ist doch der gefundene Werth noch zu klein.

3. Für die Aether sowohl der einsäurigen als auch der zweisäurigen Alkohole und die Acetate scheint eine ziemliche Uebereinstimmung mit den nach der KOPP'schen Regel berechneten vorhanden zu sein.

4. Bei den Aldehyden scheinen die Differenzen zwischen den Molekular-Volumen homologer Verbindungen annähernd so gross zu sein, wie zwischen denjenigen entsprechender homologer Alkohole.

5. Ob bei Ersetzung des normalen Radikales durch ein Isoradikal in den Estern das Molekular-Volumen sich ändert, lässt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden (vergl. die Zahlen von ELSÄSSER).

Das secundäre Isopropyljodid hat ein grösseres Molekular-Volumen (108·6) als das primäre (107·1) bei den Siedepunkten 89·9 und 102·6 [F. D. BROWN, Proc. Roy. Soc. Lond. (111a)].

Auf folgende Eigenthümlichkeit hat SCHIFF noch aufmerksam gemacht:

Entsteht irgend ein Ester durch Zusammenbringen von Säure und Alkohol unter Austritt von Wasser, so müsste die Summe der Molekular-Volumina der beiden ersteren dasjenige des Esters stets um gleich viel, und zwar um das Molekular-Volumen des Wassers, nämlich um 18·7 übertreffen. Dass dies nicht der Fall ist, zeigen die folgenden Werthe für die Differenz zwischen der eben erwähnten Summe und dem Volumen des Esters.

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Valeriansäure
Methyl	21·13	22·24	24·26	24·56	23·33
Aethyl	18·61	19·70	20·15	19·78	19·20
Propyl	15·59	15·91	15·44	15·32	13·24
Butyl	11·89	12·32	12·81	9.93	12·83
Amyl	10·5	11·34	11·54	9·52	8·85.

Diese Tabelle ergiebt, dass die Volumenverkleinerung beim Zusammenbringen eines gegebenen Alkoholes mit irgend einer Säure aus der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_2$ nahezu constant ist, demnach vermuthet SCHIFF, dass es bei der Aetherificirung der Alkohol ist, welcher das Hydroxyl verliert; dieser würde dann das bei der Esterbildung austretende Condensationswasser liefern.

Wir wenden uns nun zu den ungesättigten Verbindungen oder den Verbindungen mit Doppelbindungen oder mit Lücken (s. unten auf der Seite).

In vielen Fällen beobachtet man, wenn man von einer gesättigten Verbindung zu einer ungesättigten, die 2H weniger als erstere enthält, übergeht, nicht eine Abnahme um $2 \times 5·5 = 11$, wie es nach KOPP's Regeln sein sollte (SCHIFF nimmt 11·2), sondern eine weit kleinere. Die Abnahme beträgt beim Uebergang von einer Normalpropylverbindung zu der analog zusammengesetzten Allylverbindung im Mittel 7·2 für jede im Molekül enthaltene Propyl-, resp. Allylgruppe (nach WEGER liegt dieser Werth zwischen 5 und 9). Auch bei der Vergleichung der Allylverbindungen mit den entsprechend zusammengesetzten Isopropylverbindungen ist die Differenz kleiner als 11. Demnach haben die sogen. ungesättigten Verbindungen oder die Verbindungen mit Doppelbindungen ein um ca. 4 Einheiten grösseres Molekular-Volumen als das theoretische.

Beispiele sind z. B.

Diisobutyl	184·5	Sec. Pentan	117·17	Sec. Pentan	117·17
Caprylen	177·2	Sec. Amylen	109·95	Sec. Valerylen	103·0
	Δ = 7·3		Δ = 7·22		Δ = 14·17
					= 2 × 7·08.

Normaler Propylalkohol	81·28	Essigsaurer Propylester	128·56	Propylchlorid	91·43
Allylalkohol	74·10	Essigsaurer Allylester	121 37	Allylchlorid	84·24
	Δ = 7·18		Δ = 7·18		Δ = 7·09.

Die Zunahme des Molekular-Volumens für den Fall, dass doppelte Bindungen eintreten, führt darauf, anzunehmen, dass die doppelten Bindungen nicht sowohl einem Aneinanderrücken der Atome als vielmehr einer grösseren Entfernung derselben entsprechen. Man sollte die doppelte Bindung daher besser mit BRÜHL als »Lücke« bezeichnen. Dass bei den doppelten Bindungen die Atome nicht nur nicht fester, sondern lockerer aneinander gekettet sind als bei den einfachen, dafür spricht auch die grössere Verbrennungswärme der sogen. ungesättigten Verbindungen und ihr grösseres Refractionsvermögen. Letzteres ist ein Zeichen dafür, dass grössere Mengen Lichtäthers (112) in den Verbindungen mit Doppelbindungen angehäuft sind als in den normalen.

Um das grössere Molekular-Volumen der ungesättigten oder mit Doppelbindungen versehenen Atome zu erklären, stellt L. MEYER (115) folgende Betrachtung an. Sucht jede der vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms das durch dieselbe gebundene Atom an eine bestimmte Stelle im Raum zu bringen, so wird ein durch zwei Verwandtschaften gebundenes O-Atom durch jede derselben in eine bestimmte Lage gedrängt. Oscillirt es in Folge dessen zwischen zwei Gleichgewichtslagen, so erfüllt es scheinbar einen grösseren Raum, als wenn es nur durch eine Verwandtschaft gebunden wäre und an einer Stelle fest läge. Eine analoge Betrachtung wie für Sauerstoff und Kohlenstoff lässt sich auch für andere Elemente. anstellen.

Wir betrachten jetzt die aromatischen Verbindungen.

Ob die aromatischen Verbindungen in Bezug auf ihr Molekular-Volumen eine ganz besondere Stellung einnehmen, ist zum wenigsten fraglich, so, ob z. B. das Molekular-Volumen bei

ihnen stets kleiner ist, als das aus den Atomvolumen der Elemente in den Fettkörpern berechnete, wie dies bei den folgenden Beispielen der Fall ist:

	v beobachtet	v berechnet	Differenz
Benzol	95·94	99·0	+ 3·06
Benzylalkohol	123·7	128·8	+ 5·1
Benzaldehyd	118·4	122·2	+ 3·1
Naphtalin	149·2	154·0	+ 4·8
$PCl_2C_6H_5$	161·7	164·2	+ 2·5.

Denn einmal giebt es Fettkörper, wie die Aldehyde und Alkohole, welche ein kleineres Molekular-Volumen als das berechnete zeigen; ferner haben viele aromatische Verbindungen mit Fettkörpern gleiches Molekular-Volumen, wenn sie sich in ihrer Zusammensetzung um ($+ nC - 2nH$) unterscheiden, endlich giebt es solche, die, wenn sie sich um nH_2 unterscheiden, sich in ihren Molekular-Volumen um $n \cdot 5 \cdot 6$ (116) unterscheiden:

$$\begin{array}{ll} \text{Diisobutyl, } C_8H_{18}, \text{ Vol.} = & 184{\cdot}49 \\ \text{Xylol, } C_8H_{10}, & \underline{139{\cdot}67} \\ & 44{\cdot}82 = 8 \cdot 5{\cdot}6 = 8H_2. \end{array}$$

Endlich finden sich unter den 17 von KOPP untersuchten aromatischen Verbindungen 6, deren Molekular-Volumen mit dem berechneten zusammenfällt oder gar grösser ist. Auch sind, wie die oben aufgeführten Verbindungen zeigen, die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Werthen durchaus nicht immer gleich.

Die Untersuchung des Molekular-Volumens führt daher zu andern Resultaten, als diejenige der Molekularrefraction und der Wärmetönung. Letztere scheinen zu zeigen, dass man 3 Doppelbindungen annehmen muss, erstere dagegen, dass keine solchen sich mit Sicherheit nachweisen lassen. Ob man aber überhaupt ringförmige und lineare Doppelbindungen neben einander stellen darf, bleibe dahin gestellt.

Von mehrwerthigen Elementen lassen sich noch für den Sauerstoff eine Reihe von Relationen finden, die aber recht zeigen, wie schwankend die Werthe der Atomvolumina sind.

Um das Atomvolumen des alkoholischen Sauerstoffes, d. h. desjenigen in Hydroxyl, zu finden, kann man Alkohole, Phenole oder Ester von Oxysäuren mit den O weniger enthaltenden Verbindungen, den Kohlenwasserstoffen oder den Estern der Säuren selbst vergleichen. Bei 7 Beispielen schwankt hierbei nach SCHIFF das Atomvolumen (O) zwischen 5·6 und 9·6. Vergleicht man Aldehyde und Säuren, so erhält man Differenzen zwischen 6·5 und 12·6. Aus dem Wasser selbst leitet sich ein Werth 7·5 ab.

Für den doppelt gebundenen Sauerstoff (den aldehydischen) in der Gruppe $C = O$ finden sich Werthe, die zwischen 4·7 und 7·52 liegen.

Eigenthümlich ist, dass, wenn man in einer homologen Reihe aufsteigt, das Volumen des aldehydischen Sauerstoffs zunimmt, wie z. B. die folgenden Zahlen zeigen:

	At.-Vol. O		At.-Vol. O
Ameisensäure	9·5	Buttersäure	17·4
Essigsäure	12·2	Isobuttersäure	18·2
Propionsäure	15·17	Valeriansäure	18·7.

Einer grösseren Zunahme des Volumens entspricht nach SCHIFF eine Zunahme der Entfernung der Atome. Demnach soll in den obigen Säuren der aldehydische Sauerstoff immer weiter vom Kohlenstoff abstehen. Bekanntlich hängt der saure Charakter des Säure-Hydroxyls von der Nähe des aldehydischen Sauerstoffs ab. Je näher dieser ihm steht, um so mehr muss der Säurecharakter sich zeigen. Entsprechend ist auch die Ameisensäure die stärkeste Säure. Hiermit ist in Einklang, dass die Initialgeschwindigkeiten der Aetherification und die Wärmetönungen beim Aufsteigen in homologen Reihen sinken.

	Neutralisationswärme für 1 Grm.	Initialgeschw.		Neutralisationswärme für 1 Grm.	Initialgeschw.
Ameisensäure . . .	2898	61·64	Isobuttersäure . . .	1628	29·03
Essigsäure	2238	44·36	Valeriansäure . . .	1424	
Propionsäure . . .	—	41·18	Caprylsäure . . .	—	33·08
Buttersäure	1628	33·28	Octylsäure	—	30·86

Geht man von einem Alkohol zu einer Säure über, so entsprechen der Ersetzung von H_2 durch O Volumänderungen von $-1{\cdot}7$ bis $+7{\cdot}5$.

Für Schwefelverbindungen hat sich Folgendes ergeben:

Das schwefligsaure Aethyl hat beim Siedepunkt 160·3, das Mol.-Vol. 148·8 PIERRE,
„ „ „ „ „ „ 161·3, „ „ 149·8 CARIUS.
Das äthylsulfonsaure „ „ „ „ 213·4, „ „ 146·10 CARIUS (113).

Demnach tritt das Schwefelatom in das äthylsulfonsaure Aethyl mit einem kleineren specifischen Volumen ein als in das schwefligsaure Aethyl.

Das Atomvolumen des Schwefels ist:

28·7 von dem einen, 22·6 von dem andern S-Atom im Schwefelkohlenstoff,
22·6 im Mercaptan und schwefligsauren Aethyl,
14·9 im äthylsulfonsauren Aethyl (BUFF),
12 im Schwefelsäureanhydrid (114).

Für den Stickstoff wissen wir Folgendes. Die Atomvolumina des Stickstoffs schwanken sehr, der niedrigste Werth ist etwa 1·15 und berechnet sich aus dem Toluidin, der höchste ist dagegen (RAMSAY) 9·12, bestimmt aus dem Pyrrol, wobei den andern Atomvolumen die Werthe aus der Tabelle pag. 257 gegeben sind. Nach KOPP ist das Atomvolumen des Stickstoffs in den Ammoniakbasen 2·3, in den Nitroderivaten 8·6 ($NO_2 = 33$), in den Cyanverbindungen 7, nach RAMSAY in den Pyridinbasen 4·0, in Cyanverbindungen 8·3.

Während die meisten Regelmässigkeiten nur für die Siedepunkte gelten, lässt sich doch einiges (117) wenigstens für isomere Substanzen, auch für gewöhnliche Temperaturen, für die Dichten aussagen. Da in der Regel isomere Körper in gleichen Abständen vom Siedepunkt gleiche Ausdehnungscoefficienten besitzen, so folgt, dass bei derselben Temperatur im Allgemeinen die höher siedende Substanz auch das kleinere Molekular-Volumen besitzt. Daher kann man, worauf auch BRÜHL (118) aufmerksam machte, statt der Dichten bei den Siedepunkten diejenigen bei gewöhnlicher Temperatur zur Unterscheidung von Isomeren verwenden.

Eine Ausnahme macht Propylaldehyd, das bei 48° siedet, aber eine grössere Dichte besitzt als das bei 56·5° siedende Aceton.

Ausser für Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff haben sich bisher noch für keine andern Elemente sprungweise Aenderungen des Atomvolumens nachweisen lassen. So ist besonders für die mehrwerthigen Elemente noch zu bemerken, dass bei ihnen nicht wie beim Schwefel mit der Werthigkeit das Atomvolumen sich ändert. Denn für den Phosphor erhalten wir nach THORPE folgende Atomvolumina aus:

PCl_3	PBr_3	$POCl_3$	$PSCl_3$	$POBrCl_2$	$PCl_2C_2H_5$
25·[illegible]	24·0	25·5	25·4	26·1	25·9

Es ist also das gleiche bei dem drei- und dem fünfwerthigen Phosphor.

Statt die Dichten beim Siedepunkt zu bestimmen, hat F. KRAFFT (119) vorgeschlagen, dieselben beim Schmelzpunkte s zu ermitteln, da diese Temperatur weit weniger von den äusseren Umständen (dem Druck) abhängig sei als der Siedepunkt.

Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Werthe, v ist das Molekularvolumen:

Kohlenwasserstoff	s	d_s	v
$C_{11}H_{24}$	− 26·5°	0·7745	201·4
$C_{12}H_{26}$	− 12°	0·7731	219·9
$C_{13}H_{28}$	− 6·2°	0·7753	237·3
$C_{14}H_{30}$	+ 4·5°	0·7753	255·4
$C_{15}H_{32}$	+ 10°	0·7758	273·2
$C_{16}H_{34}$	+ 18°	0·7754	291·4
$C_{17}H_{36}$	+ 22·5°	0·7767	309·0
$C_{18}H_{38}$	+ 28°	0·7768	326·9
$C_{19}H_{40}$	+ 32°	0·7774	344·7
$C_{20}H_{42}$	+ 36·7°	0·7779	362·5
$C_{21}H_{44}$	+ 40·4°	0·7783	380·3
$C_{22}H_{46}$	+ 44·4°	0·7782	398·3
$C_{23}H_{48}$	+ 47·7°	0·7785	416·2
$C_{24}H_{50}$	+ 51·1°	0·7786	434·1
$C_{27}H_{56}$	+ 59·5°	0·7796	487·4
$C_{31}H_{64}$	+ 68·1°	0·7808	558·4
$C_{35}H_{72}$	+ 74·7°	0·7816	629·5

Säuren	s	d_s	v
$C_{12}H_{24}O_2$	43·6°	0·8750	228·5
$C_{14}H_{28}O_2$	53·8°	0·8622	264·4
$C_{16}H_{32}O_2$	62·0°	0·8528	300·2
$C_{18}H_{36}O_2$	69·2°	0·8454	335·9

Ketone	s	d_s	v
$C_{13}H_{26}O$	28°	0·8229	246·6
$C_{15}H_{30}O$	39°	0·8182	276·2
$C_{17}H_{34}O$	48°	0·8140	312·0
$C_{19}H_{38}O$	55·5°	0·8108	347·8
$C_{23}H_{46}O$	69°	0·8036	420·6
$C_{27}H_{54}O$	76·3°	0·8013	491·7
$C_{31}H_{62}O$	82°	0·7997	562·7
$C_{35}H_{70}O$	88·4°	0·7979	634·1

Alkohole (120)	s	d_s	v
$C_{10}H_{22}O$	7°	0·8389	188·3
$C_{10}H_{26}O$	24°	0·8309	223·9
$C_{18}H_{30}O$	38°	0·8236	259·8
$C_{16}H_{34}O$	49·5°	0·8176	296·0
$C_{18}H_{38}O$	59°	0·8124	322·2

Eigenthümlich ist, dass bei den höheren Sumpfgasparaffinen das specifische Gewicht fast ungeändert bleibt; KRAFFT (121) führt dies darauf zurück, dass die procentische Aenderung der Zusammensetzung im Verhältniss von C und H nur sehr klein ist. Die Abnahme der Dichte bei der Säurereihe, der Reihe der Ketone und Alkohole findet er in dem procentischen Sinken an Sauerstoffgehalt begründet.

Daraus glaubt KRAFFT allgemein den Satz ableiten zu können: »Gleiche Volumina von procentisch und thermisch (der Gesammtwärmeinhalt dem Molekulargewicht proportional) vergleichbaren Flüssigkeiten haben gleiches Gewicht«, oder auch: »das Molekular-Volumen dieser Flüssigkeiten ist dem Molekulargewicht proportional«.

Die Zunahme der Molekular-Volumina in den obigen Reihen ist für den Eintritt von CH_2 bei den

Normalparaffinen	17·83	Fettsäuren	17·90
Ketonen	17·92	Alkoholen	18·00.

Diese Sätze gelten aber nur für diese ganz besonderen Verbindungsgruppen. SCHIFF (121a) hat für eine grössere Reihe anderer Verbindungen die folgenden Molekular-Volumina beim Schmelzpunkt T theils selbst bestimmt, theils aus den Beobachtungen anderer Forscher entnommen (letztere sind mit einem Stern bezeichnet).

Substanz	T	Mol.-Vol.	Substanz	T	Mol.-Vol.
Dinitrobenzol . .	89·1°	122·47	Dichlorbenzol	55·1°	117·37
Thymol	49·3°	157·55	Nitrophenol, ortho . .	45·2°	107·64
Alphatoluylsäure .	76·4°	125·08	,, para . . .	114°	108·28
Nitrotoluol . . .	54°	121·72	Benzoesäure	121·4°	112·69
Anethol	21·3°	149·34	Stearinsäure	69·5°	332·56
Dibenzyl . . .	52·3°	174·21	Dinitrotoluol	70·5°	137·51
Naphtalin . . .	80°	130·61	Resorcin	110·2°	93·94
Diphenyl . . .	70·5°	154·25	Nitronaphtalin	61·5°	141·19
Stilben	119·2°	184·99	Benzol*	4·45°	86·99
Phenanthren . .	100·5°	167·05	Phenol*	41°	88·42
Ditolyl	121°	197·97	Nitrobenzol*	3°	102·03
Acenaphten . .	103°	149·16	Dibrombenzol*, ortho (12)	— 1°	117·66
Dibrombenzol, para	89·3°	127·83			

Aus diesen Zahlen folgt, dass beim Schmelzpunkt einem constanten Unterschied in der Zusammensetzung nicht allgemein ein constanter Unterschied in den auf den Schmelzpunkten bezogenen Molekular-Volumen entspricht.

Die Differenzen der Molekularvolumina schwanken dabei bei einer Zusammensetzung um

CH_2	zwischen 9·98 und 21·86,		H_2	zwischen 3·58 und 19·73,	
NO_2	,, 10·58 ,, 20·38,		O	,, 1·43 ,, 6·25.	

Bei dem Austritt von H_2 und dem Entstehen einer Lücke (pag. 261) zwischen — 10·78 und + 8·21.

Für die Molekular-Volumina ergeben sich bei den Schmelzpunkten T (122) einige andere Regelmässigkeiten, so für die Chlorsubstitutionsprodukte des Benzols bei

	C_6H_6	C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$	$C_6H_2C_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6
T	+ 3°	— 40°	+ 53°	+ 17°	+ 139°	+ 74°	+ 228°
Mol.-Vol.	87·15	95·58	117·60	124·57	149·17	154·15	179·81
Δ		8·43	12·02	6·97	24·6	4·90	25·66.

Die Zunahme ist beim Uebergang von einem paaren zu einem unpaaren Substitutionsprodukt stets kleiner als bei denjenigen von einem unpaaren zu einem paaren. Beim Uebergang von

einem paaren zu einem paaren oder einem unpaaren zu einem unpaaren ist sie nahezu gleich (im Mittel 30·2).

Verschiedene Atomvolumina bei verschiedenen Bindungen können dazu dienen, aus dem bekannten Molekular-Volumen einer Verbindung auf die Art der Bindung zu schliessen.

Die Isomeren, Aldehyd und Aethylenoxyd (C_2H_4O), haben die Molekular-Volumina 56·4 und 50·6, woraus folgt, dass im ersteren der Sauerstoff mit zwei Affinitäten an dasselbe C-Atom gebunden ist.*)

Aus dem Molekular-Volumen würde z. B. ferner folgen, dass in SO_2 und CO_2 die beiden Sauerstoffatome in verschiedener Weise gebunden sind, was für die thermochemischen Betrachtungen von grosser Wichtigkeit ist.

Dichte der festen Körper.**)

Die Vergleichung der für die Dichte gefundenen Werthe hat bei den festen Körpern nach zwei Gesichtspunkten zu geschehen; einmal, indem man die Dichten desselben chemischen Körpers in seinen verschiedenen Modifikationen vergleicht und dann, indem man die Dichten verschiedener Verbindungen zusammenstellt.

Da bei Flüssigkeiten und Gasen verschiedene Modifikationen nur in äusserst seltenen Fällen beobachtet sind, so kommt dort nur die zweite Aufgabe in Betracht.

---

*) Schon KOPP (123) hatte gefolgert, dass Aethylenoxyd und Aldehyd eine verschiedene Dichte besitzen müssten, wie es auch der Versuch von ihm bestätigt hat:

d_0 Aldehyd = 0·807, Aethylenoxyd = 0·898.

**) 124) G. ROSE, POGG. Ann. 73, pag. 1; 75, pag. 403. 1848. 124a) CH. ST.-CLAIRE-DEVILLE, C. R. 40, pag. 769. 1855. 125) G. BISCHOFF, N. Jahrb. f. Min. 1841, pag. 565. 126) THOULET, Beibl. 5, pag. 268; Bull. Soc. chim. 3, pag. 34. 1880. 127) F. v. KOBELL, Z. S. f. Krystallogr. 6, pag. 316. 1883; Beibl. 6, pag. 314. 127a) ROSCOE, Lehrb. d. anorg. Chem. 2, pag. 722. 127b) G. ROSE, POGG. Ann. 73, pag. 313. 128) HERMANN, ERDMANN'S J. 97, pag. 328. 1866. 129) S. WILLIAMS, Phil. Mag. [4] 46, pag. 314. 1873. 130) FORBES, J. chem. Soc. 20, pag. 225. 1868. 130a) G. MAGNUS, POGG. Ann. 20, pag. 477. 1830; 22, pag. 391. 1831. 130b) G. MORVEAU, Ann. Chim. 73, pag. 113. 1810. 131) T. L. PHIPSON, Proc. Roy. Soc. Lond. 13, pag. 240. 1864. 131a) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 124, pag. 527. 1865. 132) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 121, pag. 369. 1864. 133) HOPKINS, DINGL. J. 134, pag. 314. 1854. 134) A. RICHE, C. R. 69, pag. 343. 1869. 135) G. ROSE, POGG. Ann. 73, pag. 46. 1847. 135a) BRÜGELMANN, WIED. Ann. 4, pag. 283. 1878. 136) SPRING, Bull. Acad. Belg. [3] 6, pag. 135; Beibl. 8, pag. 156. 1883. 137) A. RICHE, C. R. 69, pag. 343. 1869. 138) W. SPRING, Bull. Acad. Belg. [3] 6, pag. 507. 1883; Beibl. 8, pag. 156. 139) W. SPRING, Bull. Acad. Belg. [3] 5, pag. 535 u. ff. 1883; Beibl. 8, pag. 156. 140) DEWAR, Phil. Mag. [4] 39, pag. 29, 343. 1870. 140a) JOULE, Mem. Manch. Phil. Soc. [3] 2, pag. 125. 1865. 141) A. RICHE, C. R. 69, pag. 343. 1869. 141a) L. MEYER, LIEB. Ann. Suppl. 7, pag. 354. 1870. 141b) MENDELEJEFF, LIEB. Ann. Supp. 8, pag. 133—229. 1871. 142) TROOST u. HAUTEFEUILLE, C. R. 78, pag. 968. 1874. 143) DEWAR, Transc. Edinb. Roy. Soc. 27, pag. 167. 1874. 144) L. MEYER, Moderne Theorie d. Chemie, pag. 298. 145) F. CLARKE, SILL. J. 50, pag. 174. 1870; auch 147, pag. 180 u. 308. 1869. 146) H. BAUMHAUER, Chem. Ber. 7, pag. 1681. 1874. 147) H. KOPP, POGG. Ann. 52, pag. 243. 1852. 148) MARIGNAC, Arch. d. Gen. 1, pag. 12. 1846. 149) WILSON, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 455. 1881; Beibl. 6, pag. 1. 1882. 150) SCHALFEJEFF, J. Russ. chem. Ges. 1881 [1], pag. 241; Chem. Ber. 15, pag. 2209. 1882. 151) NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. 102, pag. 387. 1857. 152) LUDWIG, ERDMANN'S J. 7, pag. 353. 1836; KOPP, POGG. Ann. 47, pag. 147. 1839; LUDWIG, Chem. Ber. 4, pag. 538. 1871. 152a) F. W. CLARKE, SILL. J. [3] 50, pag. 178. 1870. 153) F. W. CLARKE, SILL. J. 50, pag. 174. 1870. 153a) KOPP, LIEB. Ann. 36, pag. 1. 1840. 154) H. KOPP, POGG. Ann. 53, pag. 446. 1881. 155) KOPP, Theor. Chem, pag. 182; POGG. Ann. 52, pag. 262. 1841. 156) RAMMELSBERG, GRAHAM-OTTO, Lehrbuch, 2. Aufl., pag. 627. 157) F. H. SCHRÖDER, POGG. Ann. 95, pag. 573. 1855. 157a) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 10, pag. 137. 1827. 158) H. SCHIFF, LIEB. Ann. 107, pag. 59. 1858. 159) H. SCHIFF, LIEB. Ann. 107, pag. 74. 1859. 161) SCHIFF, LIEB. Ann. 112, pag. 91. 1859. 162) H. SCHAFARIK, ERDM.

Verhalten desselben Körpers.

Versuche über den Einfluss von verschieden feiner Vertheilung der Körper auf die Dichte liegen im Ganzen nur wenige, so von G. ROSE (124), vor. Derselbe fällt die betreffenden Körper als feine Pulver aus ihren Lösungen, so dass man es hier mit ganz andern Vergrösserungen der Oberfläche zu thun hat, als bei dem Zerpulvern und Spalten (vergl. Bd. 2, pag. 468). Meist ergab sich eine Zunahme des specifischen Gewichts mit der feineren Vertheilung, so fanden sich z. B. folgende Werthe:

	massiv	fein vertheilt	
Gold	19·32	19·50—20·68	
Silber	10·52	10·55—10·62	
Bariumsulfat	4·48	4·52—14·89	(G. ROSE).

Der Werth 20·68 bei Gold entsprach einem ungemein feinen Niederschlag.

Beim Platin waren die Resultate sehr widersprechend, einmal ergab sich für fein vertheiltes Platin die enorm hohe Zahl 26·15 (G. ROSE l. c.), bei einem andern Versuche für Platinmohr die ungemein kleine 16·332 (LIEBIG); es wäre möglich, dass das Platin nicht immer rein niedergeschlagen wird (s. w. u.).

Vergleicht man allgemein krystallisirte und amorphe Körper miteinander, so ist die Dichte d der letzteren fast stets kleiner als die der ersteren d_1. Im krystallinischen Zustande, wo die Moleküle geordnet sind, ist auch stets eine dichtere Aneinanderlagerung der Theilchen möglich, als im amorphen. So ist z. B.

	d_1	d	d/d_1	
Quarz . . .	2·656	2·220	0·840	DEVILLE (124a)
„ . . .	2·65	2·19	0·830	S. WILLIAMS (129)
„ . . .	2·6	2·2	0·840	FORBES (130)
Labradorit . .	2·689	2·525	0·939	DEVILLE (124a)
Amphibol . .	3·216	2·826	0·879	DEVILLE (124a)
Peridot . . .	3·381	2·857	0·745	DEVILLE (124a)
Beryll . . .	2·65	2·41	0·908	
Smaragd . .	2·70	2·40	0·815.	

Aehnliches fand auch G. BISCHOFF (125) und THOULET (126), nach letzterem, wie nach DEVILLE, entsteht beim Schmelzen eine Ausdehnung von etwa 10% für viele Silicate.

J. 90, pag. 12. 1863. 163) SCHIFF, LIEB. Ann. 112, pag. 92. 1859. 164) H. KOPP, POGG. Ann. 53, pag. 458. 1841. 165) DUMAS, C. R. 39, pag. 1037. 1855. 166) P. KREMERS, POGG. Ann. 94, pag. 87. 1855. 167) H. SCHIFF, LIEB. Ann. 108, pag. 21. 1858. 168) SCHIFF, LIEB. Ann. 107, pag. 59. 1858. 168a) F. W. CLARKE, SILL. J. [2] 47, pag. 311. 1869. 169) cf. z. B. FILHOL, Ann. Chim. Phys. [3] 21, pag. 429. 1847. 170) SCHIFF, POGG. Ann. 139, pag. 287. 1870. 171) SCHIFF, Chem. Ber. 7, pag. 1681. 1874. 172) W. MÜLLER, POGG. Ann. 149, pag. 33. 1873; 154, pag. 196. 1875. 173) MÜLLER-ERZBACH, WIED. Ann. 13, pag. 522. 1881; Chem. Ber. 13, pag. 1658. 1880; Beibl. 4, pag. 748. 174) W. MÜLLER-ERZBACH hat seine Resultate zusammengestellt in Abhdlgn. d. Naturw. Ver. Bremen. Nov. 1884. Die Abhandlung soll auch im Repertorium der Physik erscheinen. Chem. Ber. 15, pag. 1301—3. 1883. 175) W. MÜLLER-ERZBACH, Chem. Ber. 14, pag. 2212. 1881; Beibl. 5, pag. 822. 176) C. KREMERS, POGG. Ann. 94, pag. 89. 1855. 177) W. MÜLLER-ERZBACH, Chem. Ber. 14, pag. 217; Beibl. 5, pag. 481; Verhandlg. d. phys. Ges. Berlin, 20, 1883, pag. 38; Beibl. 7, pag. 509. 178) W. MÜLLER-ERZBACH, LIEB. Ann. 218, pag. 113. 1883; Beibl. 7, pag. 498. 179) W. MÜLLER-ERZBACH, Ber. phys. Ges., Berlin 1882, pag. 19; Beibl. 6, pag. 317. 180) DEWAR, Phil. Mag. [4] 39, pag. 341. 1870. 181) J. DEWAR, Phil. Mag. [4] 39, pag. 341. 1870. 182) F. W. CLARKE, SILL. J. [3] 8, pag. 430. 1874. 183) F. W. CLARKE, SILL. J. [3] 8, pag. 43. 1874. 184) JOULE u. PLAYFAIR, Phil. Mag. [2] 27, pag. 530. 1845. 185) J. Chem. Soc. 37, pag. 102—117. 1880. 186) L. F. NILSON u. O. PETTERSSON, Chem. Ber. 13, pag. 1459. 1880; Beibl. 4, pag. 635. 187) H. SCHRÖDER, Chem. Ber. 10, pag. 848. 1881. 188) MÜLLER-ERZBACH, Chem. Ber. 16, pag. 758. 1883. 189) W. MÜLLER-ERZBACH, LIEB. Ann. 210, pag. 196. 1881.

Auch bei den Eisensulfureten ist das specifische Gewicht der amorphen kleiner, als das der krystallinischen (132).

Fe_8S_9 krystallisirt 4·6 FeS krystallisirt 4·8
amorph 4·5 amorph 4·7.

Ebenso verhalten sich die Manganoxyde (131a).

G. MORVEAU (130b) fand, dass das RÉAUMUR'sche Porzellan eine höhere Dichte, ca. 2·77, hat als das ursprüngliche amorphe Glas 2·62.

G. MAGNUS (130a) beobachtete, dass Vesuvian das specifische Gewicht von 3·4 bis 2·6 und Granat von 3·63 bis ca. 2·95 beim Schmelzen erniedrigt.

Idokras (131) hat vor dem Schmelzen das spec. Gew. 3·349—3·41, nach dem Schmelzen 2·93—2·945; er nimmt nach längerem Liegen wieder die ursprüngliche Dichte an.

Ein blosses Glühen ohne Schmelzen ändert dagegen nach F. v. KOBELL (127) die Dichte kaum, vorausgesetzt, dass kein Uebergang in eine andere Modification stattfindet, ist dies aber der Fall, so ändert sich auch die Dichte; so wird z. B. amorphe Thonerde durch Glühen dichter und fester. Ueber der Spiritusflamme erhitzt hat sie das spec. Gew. 3·75, im Porzellanofen erhitzt 3·9.

Beträchtlicher sind die Aenderungen bei der Tantalsäure (127a), die nach schwachem Glühen ein spec. Gew. 7·35, nach starkem Glühen 8·01 hat. Entgegengesetzt verhält sich die Niobsäure (127b), deren Dichte nach schwachem Glühen ca. 5·01, nach stärkerem 4·56 beträgt, nach sehr starkem wird sie 4·60.

Die Dichte des Zirkons wächst, wie schon DAMOUR gezeigt hat, beim Erhitzen, so bei einem von CEYLON von 4·183 bis 4·534 [nach HERMANN (128) von 4·489 bis 4·638]. Bei den meisten als Schmucksteinen benutzten Zirkonen ist schon diese grössere Dichte durch Erhitzen hergestellt. Die molekulare Umänderung findet unter Lichtentwicklung statt.

Beim Gadolinit tritt zunächst beim Erhitzen eine kleine Dichtezunahme in Folge von Wasserabgabe ein, dann aber eine starke beim Glühen unter Lichtentwicklung.

Die für dieselbe Modifikation eines Körpers gefundenen Dichten weichen häufig in hohem Grade von einander ab, als Beispiel geben wir die für wasserfreies Mangansulfat gefundenen Werthe: BOEDECKER 3·1, PETTERSSON 3·25, SCHRÖDER 2·97, THORPE und WATTS 3·28, PLAYFAIR 3·39.

Es liegt dies zum Theil an der Schwierigkeit, bei nicht ganz sorgfältigem Experimentiren für Körper, die nur in kleinen Körnern vorhanden sind, die Wägungen mit der nöthigen Genauigkeit auszuführen und alle Luft zu entfernen, und zweitens daran, dass grössere Stücke besonders von Metallen stets von mehr oder weniger feinen Poren durchsetzt sind. So schwitzt Wasser unter hohem Drucke durch die Poren einer Goldkugel, HOPKINS (133) presste Wallrath durch den Druck mehrerer Atmosphären durch die Poren eines dicken Messingcylinders.

Auch wirklich absorbirte Gasmengen können bei einzelnen Metallen Differenzen des specifischen Gewichts hervorrufen, vielleicht erklären sich so z. Th. die oben erwähnten grossen Differenzen beim Platin.

Die Poren bestehen wahrscheinlich nicht sowohl in Hohlräumen als in Spalten, welche die ganze Metallmasse durchsetzen und mit der Umgebung kommuniciren. Auf dem Ausfüllen der Zwischenräume dürfte zum grössten Theile die Zunahme der Dichte bei wiederholtem Hämmern beruhen. So nahm die Dichte einer Bronze (134) nach dem ersten, zweiten, dritten, vierten Hammerschlage um 0·228, 0·100, 0·047 und 0·019 zu. G. ROSE (135) fand eine Zunahme der Dichte des geschmolzenen Goldes (19·2730—19·2917) beim Hämmern bis zu 19·320. Die beim Blei und Kupfer von REICH und O'NEIL beobachtete Abnahme der Dichte beim Hämmern beruht auf dadurch entstehenden feinen Rissen. Dass beim Ausglühen diese Abnahme wieder verschwindet, beruht nach SPRING (136) darauf, dass die Oberfläche des Metalles oxydirt wird, und durch die nachfolgende Reinigung die von Rissen nicht durchsetzten Theile zu Tage treten.

Anders dürften aber die Erscheinungen bei Stahl und Bronze (137) zu erklären sein, von denen ersteres beim Hämmern seine Dichte kaum ändert, während die der Bronze wesentlich zunimmt und diese auch härter wird.

Man kann die Poren und Zwischenräume am besten durch Anwendung hoher Drucke schliessen, dann ergeben sich, einerlei, ob man den Druck einmal oder mehrere Male auf denselben Körper wirken lässt, stets dieselben spec. Gew.; der Körper besitzt also eine vollkommene Elasticität im Volumen, gerade wie eine Flüssigkeit. Dies geht schon aus den oben erwähnten Versuchen von Riche (134), ferner solchen von Kick, Broch, Deville und Stas und ganz besonders den neuen Untersuchungen von Spring (138) hervor. Letzterer fand:

	Vor der Pressung			Nach d. ersten Pressung			Nach d. zweit. Pressung		
Blei	11·350	bei	14·0°	11·501	bei	14·0°	11·492	bei	16·0°
Zinn	7·286	„	10·0°	7·292	„	10·25°	7·296	„	11·0°
Wismuth	9·804	„	13·5°	9·856	„	15·0°	9·863	„	15·0°
Antimon	6·675	„	15·5°	6·733	„	15·0°	6·740	„	16·0°
Cadmium	8·642	„	17·0°	8·667	„	17·0°	8·667	„	16·0°
Zink	7·142	„	16·0°	7·153	„	16·0°	7·150	„	16·0°
Kaliumsulfat	2·653	„	21·0°	2·651	„	22·0°	2·656	„	22·0°
Ammoniumalaun	1·641	„	18·0°	1·629	„	16·5°	1·634	„	18·0°
Thalliumalaun	2·320	„	22·0°	2·314	„	16·5°	2·314	„	18·0°.

Alle Substanzen die sich härten lassen, wie Glas und Stahl, ändern ihre Dimensionen und damit ihre Dichte mit der Zeit ebenso, wie diejenigen, die krystallisiren können. Dagegen ist dies nicht bei dem Quarz der Fall.

Die verschiedenen krystallinischen Modifikationen sowohl von Elementen als auch von Verbindungen haben gleichfalls sehr verschiedene Dichten. Die folgenden Zahlen geben Beispiele, wir fügen meist noch die Werthe für die amorphen Zustände bei (sie sind den Tabellen von Landolt entnommen).

Elemente:

Schwefel	
rhombisch	2·07
monoklin	1·958
amorph, frisch	1·92
alt, hart	2·05
Selen	
krystallisirt aus Schwefelalkalien	4·8
amorph	4·2
Silicium	
krystallinisch	2·49
graphitartig	2·00
Tellur	
krystallinisch	6·38
amorph	5·93

Zinn	
gewalzt	7·[illegible]0
krystallinisch	6·97—7·18
durch Kälte gelockert	5·78—5·96
Arsen	
krystallinisch	5·727
amorph	4·71
Kohlenstoff	
Diamant	3·49—3·53
Graphit	2·16—2·32
Gaskohle	1·875
Phosphor	
gewöhnlicher bei 0°	1·8368
rother	2·16
metallischer	2·34

Verbindungen:

Calciumcarbonat	Kalkspath	2·715
	Arragonit	2·934
Quecksilberjodid	roth	6·257
	gelb	6·060
Kieselsäure	Quarz	2·653
	Tridymit	2·311
	amorph ca.	2·20
Zinkoxyd	gewöhnlich	5·65
	hexagonal [Brügelmann (135a)]	5.78
Titansäure	Rutil	4·25
	Brookit	4·1
	Anatas	3·84

Die Molekularvolumen (v) sind ferner für

	v	
$NiSO_4 6H_2O$	129·7	monoklin
„	126·7	tetragonal
$MnSO_4 4H_2O$	98·6	monoklin
„	106·6	rhombisch.

Aus Versuchen von SPRING (139) scheint hervorzugehen, dass, wenn man durch Comprimiren die Dichte einer weniger dichten Modification derjenigen einer dichteren nähert, erstere in letztere übergeht. Ob dies allgemein gültig ist, müsste noch nachgewiesen werden; denn solange die die verschiedenen Modificationen aufbauenden Molekülgruppen eine ungleiche Anzahl von Einzel-Molekülen enthalten, ist für diese Umwandlung a priori kein Grund einzusehen. Die SPRING'schen Versuche erstrecken sich auf Schwefel und Arsen (monokliner und plastischer Schwefel gehen nach ihm beim Comprimiren in rhombischen über, amorphes Arsen in krystallinisches).

Findet bei einer Verbindung keine oder eine nur sehr geringe Volumenänderung statt, so muss es unter besonderen Umständen möglich sein, durch eine Druckänderung eine Trennung der Componenten zu bewirken, aber nur dann, wenn die Verbindung eine sehr lockere ist; eigentlich nur wenn man es mit Mischungen zu thun hat.

Dies ist bei den folgenden Amalgamen der Fall (140, 140a). Das specifische Gewicht ist unter der Annahme berechnet, dass dasjenige der Mischung das mittlere des Componenten ist (das specifische Gewicht des Quecksilbers ist im festem Zustande zu nehmen.)

Spec. Gew.	gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
Pb_2Hg	11·979	12·008	$PbHg$	12·484	12·358	$PbHg_2$	12·815	12·734.

JOULE hat nun gezeigt, dass man durch Druck die Zusammensetzung der Amalgame ändern kann. Amalgam aus 51·01 Sn, 100 Hg wurde während 30 Tagen dem Druck von 5400 Pf. ausgesetzt und lieferte dann eines aus 58·4 Sn, 100 Hg. Es würde dies nach DEWAR dem Verflüssigen des Eises durch Druck entsprechen.

Führt man denselben Körper einmal langsam und dann schnell von einer hohen Temperatur zu einer niedrigeren, so ändert er seinen Härtezustand und seine Dichte und zwar bei verschiedenen Körpern in verschiedener Weise.

So wird Bronze durch schnelles Abkühlen weich und weniger dicht, Stahl dagegen hart und dichter, wie folgende Zahlen von RICHE (141) zeigen.

	schnell abgekühlt	langsam abgekühlt
Stahl	7·839	7·738
Bronze	8·863	8·907.

Verhalten verschiedener Körper.

Bei der Beurtheilung der Regelmässigkeiten zwischen den specifischen Gewichten fester Körper resp. dem Molekularvolumen und ihrer chemischen Zusammensetzung ist vor allem zu beachten, dass die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe in hohem Grade von einander abweichen (s. oben); und man durch passende Auswahl der beobachteten Werthe oft falsche Hypothesen scheinbar stützen kann. Eine genaue Revision einer grossen Anzahl von Dichten wäre sehr erwünscht. Streng genommen sollten auch nur isomorphe Körper mit einander verglichen werden, da nur für diese angenommen werden kann, dass sie sich in entsprechenden Zuständen befinden. Dies gilt sowohl für Verbindungen als für Elemente, denn wenn man z. B. die verschiedenen Schwefelmodificationen zur Vergleichung verwendet, muss man zu verschiedenen Resultaten kommen.

Für die Atomvolumina der isolirten Elemente ergiebt sich Folgendes:

Die Atomvolumina der Elemente sind von L. MEYER (141a), MENDELEJEFF (141b) und Anderen mit dem Atomgewicht in einfache Beziehung gebracht worden. Eine Beziehung, die sich am einfachsten erkennen lässt, wenn man eine Curve zeichnet, deren Abcissen die Atomgewichte, deren Ordinalen die Atomvolumina darstellen.

Die Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Atomvolumina V und der Dichte D der Elemente, entsprechend den sichersten Bestimmungen, die Figur die danach neuerdings von L. MEYER gezogene Curve.

Die Tabelle entspricht der L. MEYER'schen Anordnung der Elemente. D ist die Dichte, V das Molekularvolumen.

	Li	Be	B (1)	C (2)	N	O	F			
D	0·59	1·64	2·68	3·3	?	?	?			
V	11·9	5·60	4·10	3·6	?	?	?			
	Na	Mg	Al	Si	P (3)	S (4)	Cl (5)			
D	0·97	1·74	2·56	2·49	2·3	2·04	1·38			
V	23·7	13·8	10·6	11·2	13·5	15·7	25·6			
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
D	0·86	1·57	?	?	5·5	6·8	8·0	7·8	8·5	8·8
V	45·4	25·4	?	?	9·3	7·7	6·9	7·2	6·9	6·7
	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br (6)			
D	8·8	7·15	5·96	·	5·67	4·6	2·97			
V	7·2	9·1	11·7		13·2	17·1	26·9			
	Rb	Sr	? Y	Zr	Nb (8)	Mo	—	Ru	Rh	Pd
D	1·52	2·50	?	4·15	6·27	8·6		12·26	12·1	11·5
V	56·1	34·9	?	21·7	15·0	11·1		8·4	8·6	9·2
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J			
D	10·5	8·65	7·42	7·29	6·7	6·25	4·94			
V	10·2	12·9	15·3	16·1	17·9	20·2	25·6			
	Cs	Ba	La	Ce	Di (7)					
D	1·88	3·75	6·2	6·7	6·5					
V	70·60	36·5	22·3	21·0	22·3					
			? Yb	—	Ta (8)	W	—	Os	Ir	Pt
D			?		10·8	19·13		22·48	22·42	21·50
V			?		16·9	9·6		8·7 (9)	8·6	9·1
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi					
D	19·3	13·59	11·86	11·83	9·82					
V	10·2	14·7	17·1	18·1	21·1					
				Th		U				
D				11·1		18·69				
V				20·9		12·8				

1) Nicht rein (s. Hampe, Lieb. Ann. 183, pag. 75. 1876). 2) Diamantfreier Graphit: $D = 2·15$, $V = 5·58$. 3) Schwarz, krystallisirt. 4) Zweigliedrig krystallisirt. 5) Dichte des flüssigen Chlores. 6) Dichte des flüssigen Bromes bei 4° C. 7) Das Didym kann kaum völlig rein gewesen sein. 8) Die Dichte von Nb und Ta hat H. Rose an unreinem Material bestimmt, wahrscheinlich ist *D* zu klein und *V* zu gross. 9) Wahrscheinlich nur 8·5, falls Os = 192.

Um das Atomvolumen des festen Wasserstoffs zu finden, muss man dessen Legirungen mit Metallen betrachten.

Aus der Verlängerung von Palladiumgold- und Palladiumsilberdrähten*), die als negativer Pol bei der Electrolyse dienten, hatte Graham für den Wasserstoff eine Dichte 0·733 erhalten.

Troost und Hautefeuile (142) fanden die Dichten *d* und Molekularvolumina für die beigeschriebenen Verbindungen. Zieht man von letzteren das Molekularvolumen von Pd_2 und Na_2 ab, so erhält man dasjenige von H.

	d	Mol.-Vol.		*d*	Mol.-Vol.
Pd_2H	11·06	19·3	Pd_2	12	17·7
Na_2H	09·59	49·01	Na_2	0·97	47·42.

Hieraus folgt das Atomvolumen des Wasserstoffs 1·59 und 0·60 und daraus die Dichte desselben zu 0·63 und 0·62.

Dewar (143) fand aus $Pd_2H = 0·62$ (Extreme 0·60 und 0·64) und Atomvolumen 1·61·

Wie die Zahlentabelle und eine darnach gezeichnete Curve ohne Weiteres erkennen lässt, ist das Atomvolumen eine periodische Function des Atomgewichts (144).

*) Die Bestimmungen mit reinem Palladium geben ungenaue Resultate.

Mit wachsendem Atomgewicht nimmt das Atomvolumen regelmässig ab und zu. Die Curve, welche seine Aenderungen darstellt, wird durch fünf Maxima in sechs Abschnitte zerlegt, welche etwa die Form aneinander gereihter Kettenlinien zeigen, unter denen die zweite und dritte und ebenso die vierte und fünfte einander sehr ähnlich sind und nahezu gleichen Stücken der Abscissenachse entsprechen.

Die Stellung der Elemente auf der Curve hängt sehr nahe zusammen mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, sodass an entsprechenden Stellen der einander ähnlichen Curvenstücke ähnliche Elemente stehen. Die Maxima der Curve werden durch leichte, die drei letzten Minima durch schwere Metalle gebildet. Aber auch bei gleichen oder nahezu gleichen Atomvolumen sind die Eigenschaften sehr verschieden, je nachdem das Element auf steigendem oder fallendem Curvenaste liegt, je nachdem also ihm ein kleineres oder ein grösseres Atomvolumen zukommt als dem Elemente mit nächst grösserem Atomgewichte. Beispiele für diesen Satz liefern P und Mg, Cl und Ca, Nb und In, Mo und Cd u. a. m. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften und dem Verhalten der Elemente sind in der Tafel zum Theil durch beigeschriebene Worte angedeutet.

Abgesehen von dem periodischen Gang der Atomvolumen zeigt sich, dass in einigen Gruppen von chemisch zusammengehörigen Elementen diese auch gleiche Volumen besitzen, so ist z. B.

	At.-Vol.		At.-Vol.		At.-Vol.		At.-Vol.
Fe	7·2	Jr	9	Au	10·2	Se	16·6
Co	7·0	Pd	9·2	Ag	10·2	S	16·0.
Cu	7·2	Pt	9·2				
Mn	6·8	Rh	9·4				
Ni	6·8						

Die Elemente in den einzelnen Gruppen sind entweder mit einander isomorph oder ersetzen einander in isomorphen Verbindungen.

Für die festen Verbindungen ist es bisher noch nicht gelungen, trotz aller Bemühungen von Kopp, Schröder u. A., einfache durchgreifende Beziehungen zwischen den Molekularvolumen der Verbindungen und der sie zusammensetzenden Elemente zu finden.

Man könnte geneigt sein, das Fehlen von durchgreifenden Regelmässigkeiten entweder darauf zurückzuführen, dass in verschiedenen Verbindungen die Elemente in verschiedenen allotropen Modificationen enthalten seien, doch sind die Unterschiede zwischen den Atomvolumen dieser selbst, soweit sie der Beobachtung zugänglich sind, viel geringer. Oder man könnte sie dadurch zu erklären suchen, dass die Bestimmungen nicht bei vergleichbaren Temperaturen ausgeführt seien. Bei den kleinen Ausdehnungscoefficienten der festen Körper dürfte sich aber hierdurch nur ein kleiner Theil der Unregelmässigkeiten erklären lassen.

Bei dem Fehlen von allgemeinen Gesichtspunkten müssen wir die verschiedenen Sätze aufführen, welche eine Reihe wichtigerer Thatsachen umfassen.

Vor Allem lassen sich die Molekularvolumina der Verbindungen nicht in allen Fällen unmittelbar durch Addition aus den Atomvolumen der zusammensetzenden Elemente berechnen. Hierfür ist eine Reihe von Verbindungen der Alkalimetalle und Erdmetalle besonders charakteristisch. Berechnet man aus den Molekularvolumen ihrer Verbindungen und denen der Metalle in denselben durch Subtraction das Molekularvolumen der in den Verbindungen ausser dem Metall enthaltenen Atomgruppe, so erhält man ganz andere Werthe als für die entsprechende Gruppe aus Verbindungen der schweren Metalle.

Ferner ist häufig das Volumen der metallischen Theile grösser als das der Verbindung, so ist das Molekularvolumen von K_2SO_4 z. B. 66·2, während das von K_2 selbst 90·0 ist. Aehnliches gilt bei den Erdmetallen, so ist (146)

Mol.-Vol. CaO = 18·1, At.-Vol. Ca = 25·4,
Mol.-Vol. SrO = 26·3, At.-Vol. Sr = 34·9,
Mol.-Vol. BaO = 34·4, At.-Vol. Ba = 36·5.

In vielen Fällen ist aber das Molekularvolumen gleich der Summe der Volumina der in dem Molekül vereinten Gruppen, resp. Elemente. Es erhellt dies daraus, dass oft das Molekularvolumen der mit einem Metallatom verbundenen Gruppe denselben Werth annimmt, wenn man von den Molekularvolumen analoger Verbindungen dasjenige der Metalle im freien Zustande abzieht, so ist, wenn stets die Zahlen neben den chemischen Zeichen die Molekular- resp. Atomvolumina bezeichnen,

$$\begin{matrix} Pb(NO_3)_2 & 75{\cdot}2 \\ Pb & 18{\cdot}2 \end{matrix} \; 2NO_3 = 57 = 2 \times 28{\cdot}5, \qquad \begin{matrix} AgNO_3 & 38{\cdot}9 \\ Ag & 10{\cdot}2 \end{matrix} \; NO_3 = 28{\cdot}1.$$

Diese Betrachtungen sind ursprünglich von SCHRÖDER in der Art angestellt worden, dass er etwa dualitisch schrieb $AgONO_5$. Hierbei ergaben sich für NO_5, CO_2, SO_3 in analogen Verbindungen gleiche Molekularvolumina (169). Ferner ist

$$\begin{matrix} PbO & 23{\cdot}8 \\ Pb & 18{\cdot}2 \end{matrix} \; O = 5{\cdot}6, \qquad \begin{matrix} Fe_2O_3 & 30{\cdot}6 \\ & 14{\cdot}4 \end{matrix} \; O_3 = 16{\cdot}2 = 3 \times 5{\cdot}4,$$

$$\begin{matrix} CdO & 18{\cdot}2 \\ Cd & 13{\cdot}0 \end{matrix} \; O = 5{\cdot}2, \qquad \begin{matrix} ZnO & 14{\cdot}4 \\ Zn & 9{\cdot}2 \end{matrix} \; O = 5{\cdot}2.$$

Für den Sauerstoff ergiebt sich aus diesen Zahlen übereinstimmend der Werth Mol.-Vol. (O) ca. 5·4. Ganz andere Zahlen resultiren aber bei den Betrachtungen der folgenden Verbindungen.

$$\begin{matrix} Cu_2O & 24{\cdot}8 \\ Cu_2 & 14{\cdot}4 \end{matrix} \; O = 10{\cdot}4 = 2 \times 5{\cdot}2, \qquad \begin{matrix} SnO_2 & 21{\cdot}4 \\ Sn & 16{\cdot}2 \end{matrix} \; O_2 = 5{\cdot}2 = 2 \times 2{\cdot}6.$$

Zieht man also von den Molekularvolumen der Oxyde PbO, Cu_2O und SnO_2 das Molekular- resp. Atomvolumen der in ihnen enthaltenen Metalle ab, so erhält man für die Atomvolumen von Sauerstoff die Werthe von 5·2—5.4, 10·4 und 2·6; dieselben verhalten sich nahezu wie 1:2:½, worauf zuerst SCHRÖDER aufmerksam gemacht hat. Bei den Atomvolumen anderer Elemente zeigen sich ähnliche Differenzen, ohne dass indess stets eine solche Proportionalität zwischen den verschiedenen gefundenen Werthen zu beobachten wäre.

Aehnliche Proportionalitäten will J. W. CLARKE (168a) für andere Elemente, so Schwefel und Selen gefunden haben, er muss dazu aber die beobachteten Werthe mehr oder weniger corrigiren. Er (145) findet, wenn wir durch die chemischen Zeichen gleich die Atomvolumina andeuten,

$$Li : Na : K : Rb = 11{\cdot}4 : 22{\cdot}8 : 45{\cdot}6 : 57{\cdot}0 = 1 : 2 : 4 : 5.$$

Ferner sind folgende Gruppen der Atomvolumina zu beachten:

$$O = 2{\cdot}6,\ 5{\cdot}2,\ 10{\cdot}4, \quad S = 10{\cdot}4,\ 15{\cdot}6, \quad Se = 10{\cdot}4,\ 15{\cdot}6, \quad Te = 20{\cdot}8,$$

$$C\,(Graphit) = 5,\ 5, \quad Si = 11{\cdot}0, \quad Ti = 11{\cdot}0,\ (?), \quad Sn = 16{\cdot}5 = 1:2,\ 2:3,$$

$$U(Cr\,Mn\,Fe\,Co\,Ni\,Cu) = 6{\cdot}9, \quad (Zn\,Pt\,Zr\,Os\,Pd\,Ru\,Rh) = 9{\cdot}2, \quad (Mo\,W) = 11{\cdot}5, \quad (Cd\,Mg\,Hg) = 13{\cdot}8.$$

Die letzteren Zahlen verhalten sich wie 3:4:5:6. Diese Relationen sind aber, da in der Art der Berechnung stets grosse Willkürlichkeiten mit unterlaufen, mit gewisser Vorsicht aufzunehmen.

Ganz eigenthümliche Resultate für die Atomvolumina des Sauerstoffs erhält man, wenn man folgende Differenzen bildet (180):

$$KClO_3 - KCl = 52{\cdot}6 - 37{\cdot}6 = 3 \times 5,$$
$$KBrO_3 - KBr = 51 \quad - 44 \quad = 3 \times 2{\cdot}3,$$
$$KJO_3 \quad - KJ \quad = 53{\cdot}6 - 56{\cdot}3 = 3 \times (-\,0{\cdot}5).$$

Die Differenzen sind durchaus nicht gleich, sondern bei $KClO_3 - KCl$ weitaus am grössten. Bei dem Kaliumchlorat findet also eine besonders starke Dilatation statt. Hierauf führt DEWAR z. Thl. die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Kaliumchlorates zurück. Primär wird bei der Zersetzung Wärme verbraucht, aber secundär in Folge der grösseren Annäherung der Theilchen wieder mehr erzeugt und in Form von potentieller Energie angehäuft.

In sehr vielen Fällen ist bei Doppelsalzen das Molekularvolumen gleich der Summe der Volumina der Componenten; so dass diese Doppelsalze also durch einfache Aneinanderlegung entstehen. So ist es bei durch Erwärmen entwässerten Alaunen, wenn nur die Erhitzung nicht so weit getrieben ist, dass eine Zersetzung eingetreten ist. Es ist

$$K_2Al_2 4SO_4, \qquad K_2SO_4 + Al_2 3SO_4,$$
$$v = 192{\cdot}46, \qquad v = 65{\cdot}36 + 126{\cdot}42 = 191{\cdot}78.$$

Ebenso ist es bei den Doppelselenaten von Mangan, Magnesium, Nickel und Kupfer, $R_2R'2SeO_4 + 6H_2O$, wo R = K, Am, Rb, Tl, H und R' = Mg, Ni, Cu u. s. f. sein kann.

Je nachdem die Oxyde eines Elementes dichter oder weniger dicht sind als das betreffende Element selbst, kann man dieselben in leichte und schwere Metalle eintheilen, womit auch ihr sonstiges ganzes Verhalten übereinstimmt. LUDWIG (152) stellt zu den Schwermetallen auch die Metalloide aus diesem Grunde.

Zu den leichten Metallen gehören:

H, Si, K, Na, Rb, Cs, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Al, Zr, Y, Er, Ce, L, Di, Th.

Schwermetalle:

O, F, Cl, Br, J, Se, S, N, P, Bo, C, As, Te, Sb, V, Cr, Zn, Sn, Ti, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Cu, Bi, Ag, Pb, Th, Pd, Ru, Rh, Hg, Wo, U, Au, Os, Jr, Pt.

Für Chlor und Brom ist aus der Analogie mit Jod ihre Stellung erschlossen worden. Für Stickstoff macht LUDWIG geltend, dass das specifische Gewicht von flüssigem Chlorstickstoff grösser ist als das des Chlors; für den Sauerstoff, dass das specifische Gewicht der verschiedenen Oxydationsstufen des Bleis etc. mit zunehmendem Sauerstoffgehalt steigt.

Den Gegensatz von Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen erklärt LUDWIG aus dem Zusammentreffen von in ihrer Verbindung mit Sauerstoff aufgelockerten Säureerzeugern mit den verdichteten Basenerzeugern.

Nimmt man das Volumen des Sauerstoffs 5·2 als festgegeben an, so müssen wir annehmen, dass bei den Oxyden der leichten Metalle eine Verdichtung eintritt, die bei K, Na, Al ein Drittel, bei Ca, Mg und Sr die Hälfte des Volumens im freien Zustand beträgt.

Trägt man mit DUMAS (164) als Abscissen die Molekulargewichte, als Ordinaten die Molekularvolumina von analogen Verbindungen auf, so ergeben sich folgende Regelmässigkeiten:

Sind die Körper nicht isomorph, in welchem Falle sie nahezu gleiche Molekularvolumina haben (s. w. u.), so liegen die Endpunkte der Ordinaten doch meist auf einer mehr oder weniger gegen die Abscissenachse geneigten Geraden, meist wächst das Volumen mit dem Molekulargewicht, nur in wenigen Fällen findet das Gegentheil statt.

Vergleicht man Körper derselben Klasse, Oxyde, Chlorüre, Jodüre, Salze etc., so sind die obigen Geraden fast stets einander parallel.

In einzelnen Fällen treten aber Abweichungen auf, einzelne Punkte liegen unterhalb der Geraden, und es zeigt sich, dass von zwei entsprechenden Verbindungen stets die unlösliche ein zu kleines Volumen besitzt, so dass also bei ihr die Contraction eine relativ grosse gewesen ist.

Die Atomvolumina (166) wachsen sowohl in der Reihe der Alkalien als auch der alkalischen Erdmetalle und der Schwermetalle, wenn man von Verbindungen der Metalle mit O zu solchen mit CO_3, SO_4 und NO_3 übergeht.

Bei den Chlor-, Brom- und Jodmetallen schwankt übrigens das Molekularvolumen (167). Es ist

	Hg (ür)	Na	Ba	Hg (id)	Ag	Pb	K
Cl	35·8	27·2	25·2	25·5	26·0	24·2	37·4
Br	38·4	35·2	35·3	30·6	29.8	28·0	
J	42·8	43·5	39·8	38·4	43·9	38·1	58·3.

Darnach haben die Chloride das kleinste, die Bromide ein grösseres und die Jodide ein noch grösseres Molekularvolumen; dabei übersteigt meist das Molekularvolumen des Jodides dasjenige des Bromides um mehr als das des Bromides dasjenige des Chlorides.

Eine Vergleichung der Molekularvolumina von Fluoriden und Chloriden zeigt, dass das des ersteren oft halb so gross als das des letzteren ist.

Calciumchlorid 25·2	Arsenchlorid 95
Calciumfluorid 12·5	Arsenfluorid 48·1.

CLARKE (152a) stellt noch die Sätze auf:

Haben zwei ähnliche Elemente gleiche Volumina, so ist dies auch oft für ihre Verbindungen mit gleichen Elementen der Fall.

Beispiele sind: $SrCl_2$(56·5), $BaCl_2$(56·2). — Cu_3P (33·6), Cu_3As (34·9), $2(FeO)SiO_2$ (50·9), $(2FeO)TiO_2$ (51·7) u. a. m.

Aehnliche Verbindungen ähnlicher Elemente haben gleiche Molekularvolumina, selbst wenn die der Metalle ungleich sind.

Beispiele sind Verbindungen von der Form RCl, die Chlorate $NaClO_3$ (46·5), $NaBrO_3$ (45·2), $NaJO_3$ (46·3), $KClO_3$ (52·7), $KBrO_3$ (51·1), KJO_3 (53.8). — As_2O_3 (51·0—53·6), Sb_2O_3 (50·5—57·1), Bi_2O_3 (55·4—57·9). — SiO_2 (22·5), TiO_2 (22·2), SnO_2 (22·3).

Wir gehen nun zur specielleren Betrachtung der isomorphen Körper über.

Isomorphe Verbindungen.

Isomorphe Körper besitzen meist nahezu gleiche Molekularvolumina wie schon KOPP (153a) und DUMAS gezeigt haben, und zwar sind dieselben um so vollkommener gleich, je vollkommener die Isomorphie ist.

Als Maass für die Gleichheit der Molekularvolumina zweier Körper V_1 und V betrachtet KOPP (154) den Ausdruck $D = \frac{V_1 - V}{\frac{1}{2}(V_1 + V)}$. Uebersteigt sein Werth etwa 0·33, so ist kaum mehr Isomorphie vorhanden.

Reguläre isomorphe Körper mit gleichem Molekularvolumen sind:

	Mol.-Vol.		Mol.-Vol.
$MgOAl_2O_3$	41·4	$ZnOCr_2O_3$	44·4
$ZnOAl_2O_3$	40·2	$ZnOFe_2O_3$	47·0
$MnOAl_2O_3$	46·4	$FeOFe_2O_3$	45·6

Rhombische:

	Mol.-Vol.
$MgSO_4 + 7H_2O$	140·4
$ZnSO_4 + 7H_2O$	141·0

Die folgenden Zahlen entsprechen Krystallen aus dem rhombischen und rhomboedrischen System, wobei zugleich die charakteristischen Winkel aufgeführt sind (155).

		$\infty P : \infty P$	$\breve{P}\infty$ $\breve{P}\infty$			$R : R$
$BaCO_3$	45·8	61° 30′	73° 6′	$ZnCO_3$	28·4	107° 40′
$SrCO_3$	41·0	62° 44′	71° 48′	$MgCO_3$	28·6	107° 25′
$PbCO_3$	41·2	62° 46′	71° 47′	$FeCO_3$	30·8	107°
$CaCO_3$	34·2	63° 44′	71° 33′	$MnCO_3$	30·8	106° 51′
				$CaCO_3$	36·8	105° 5′.

Für Carbonate, deren Zusammensetzung zwischen den beiden Extremen liegt, liegen auch die beiden Rhomboederwinkel und Molekularvolumina zwischen denselben (156).

Je näher die Winkel aneinanderliegen, um so näher sind auch die Molekularvolumina.

Zu beachten ist, dass wenn durch eine Erwärmung das Molekularvolumen grösser wird, sich die Winkel in derselben Weise verändern, wie wenn man von einem Salz mit kleinerem zu einem solchen mit grösserem Molakularvolumen übergeht, wenn sich auch nicht eine numerische Beziehung feststellen lässt (157).

Gilt diese Abhängigkeit zwischen Molekularvolumen und Polkantenwinkel, wie zwischen verschiedenen Carbonaten auch für dasselbe Carbonat, so muss, da mit steigender Temperatur die Dichte abnimmt, der Polkantenwinkel auch abnehmen, wie dies MITSCHERLICH (157a) am Kalkspath bestätigt hat. Allgemein soll dieser Satz indess nicht gelten.

Von isomorphen Salzen führen wir noch an die einfachen und gemischten Vitriole, $RSO_4 + 7H_2O$ und $R\frac{1}{n}R_1\frac{n-1}{n}SO_4 + 7H_2O$ (158).

R	Mol.-Vol.	R	R_1	Mol.-Vol.	R	R_1	Mol.-Vol.
Mg	146	Fe		147·5	Mg $\frac{1}{2}$	Zn $\frac{1}{2}$	146·6
Zn	146·9	Mg $\frac{1}{2}$	Cu $\frac{1}{2}$	146·5	Mg $\frac{1}{4}$	Zn $\frac{3}{4}$	147·4
Ni	145·5	Mg $\frac{3}{4}$	Cu $\frac{1}{4}$	146·5	Mg $\frac{1}{2}$	Cd $\frac{1}{2}$	146·2
Co	146	Mg $\frac{1}{2}$	Fe $\frac{1}{2}$	151·1 (?)	Mg $\frac{1}{4}$	Ni $\frac{3}{4}$	145·1.

Die einfachen Vitriole und die gemischten haben gleiche Molekularvolumina. Das Kupfersulfat nimmt beim Eintritt in isomorphe Mischungen das Molekularvolumen der übrigen Glieder an, während es als $CuSO_4 + 5H_2O$ ein Mol.-Vol. = 110·4 besitzt. Dasselbe gilt für das Cadmiumsulfat (159).

Stellen wir die Chromate und Sulfate zusammen, so erhalten wir Folgendes:

	Mol.-Vol.		Mol.-Vol.
K_2SO_4	65·7	K_2CrO_4	73
$K \cdot HSO_4$	63	$K_2S_2O_7$	111·6
$K(NH_4)SO_4$	64·3	$K_2Cr_2O_7$	109·2
$(NH_4)_2SO_4$	81	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	107·7

Von den isomorphen Sulfaten haben demnach die K_2, KH und KNH_4 enthaltenden nahezu gleiches Molekularvolumen, während das neutrale Ammoniumsalz ein weit grösseres Molekularvolumen besitzt. Das Molekularvolumen der Chromate ist grösser als das der Sulfate (168).

Dagegen haben die Bichromate und analogen Bisulfate gleiche Molekularvolumen.

Arsenigsaures Blei (Spec. Gew. 5.84) und vanadinsaures Blei (Spec. Gew. 5·41) haben nahezu gleiches Molekularvolumen: 72·0 und 70·1.

Die Molybdate und Wolframate ergeben ganz andere Werthe.

$BaSO_4$, $BaSeO_4$, $BaMnO_4$, $BaCrO_4$ haben nahezu gleiche Molekularvolumina (162).

Vergleicht man die verschiedenartigsten analogen Arseniate und Phosphate, so haben erstere mit dem grösseren Molekulargewicht stets das grössere Molekularvolumen, während sonst meist gerade das umgekehrte der Fall ist. Beispiele sind unter anderen folgende (163):

$AsNa(NH_4)HO_4 + 4H_2O$	137·6	2·9	$As(NH_4)_2HO_4$	88·9	6·7
$PNa(NH_4)HO_4 + 4H_2O$	134·7		$P(NH_4)_2HO_4$	81·8	
$AsNaH_2O_4 + H_2O$	71·8	4·0	$AsKH_2O_4$	63·6	4·1
$PNaH_2O_4 + H_2O$	67·8		PKH_2O_4	59·5	

Gleichen Zusammensetzungsdifferenzen entsprechen hier nicht, wie das sonst der Fall ist, gleiche Differenzen im Molekularvolumen. Es findet also kein Parallelosterismus statt.

Ersetzt man in isomorphen Salzen, sei es das Metall, sei es das Säureradical, durch ein anderes Metall oder ein anderes Säureradical, so ändern sich meist die Molekularvolumina um gleiche Grössen, es findet Parallelosterismus statt.

In einzelnen Fällen dürften die vorkommenden Abweichungen von der obigen Regel in verschiedenen Bindungen des Wassers zu suchen sein (160).

Wegen einer grossen Zahl von Fällen von Parallelosterismus verweisen wir auf SCHRÖDER (POGG. Ann. 106, pag. 229. 1759). Einige besonders durchgreifende Beispiele führen wir im Folgenden auf.

Geht man von den Sulfaten zu den Selenaten über, so steigt das Molekularvolumen um 6 bis 7, ersetzt man dagegen in den Seleniaten und Sulfaten das Kalium durch Ammonium, Rubidium und Cäsium, so steigen die Molekularvolumina um 9, um 8 und um 23. Ersetzt man dagegen das eine Kaliumatom durch Wasserstoff, so sinkt das Molekularvolumen, wenn auch nicht um eine constante Grösse.

Im Allgemeinen ist das Molekularvolumen der NH_4-Salze grösser als das der K-Salze, so bei den eben angeführten Sulfaten und Selenaten, sowie bei den von SCHIFF untersuchten Doppelsulfaten, ferner bei den Verbindungen:

$KCl + CuCl_2 + H_2O$ Mol.-Vol. 66·3, $AmCl + CuCl_2 + H_2O$ Mol.-Vol. 77·5, $CKHO_3$ Mol.-Vol. 46·4, $CAmHO_3$ Mol.-Vol. 50·2.

Ausnahmen von der Regel, dass den Ammoniumverbindungen grössere Molekularvolumina als den Kaliumverbindungen zukommen, zeigen die Chromate, die Haloidverbindungen u. a., so z. B. folgende Paare (161):

	Vol.		Vol.		Vol.
Kaliumbichromat	109·2	Chlorkalium	37·4	Kaliumnitrat	48·2
Ammoniumbichromat	107·7	Chlorammonium	35·2	Ammoniumnitrat	46·8.

Je nach dem Charakter des Salzes kann also bei Substitution eines Metalles durch ein anderes das Molekularvolumen entweder ab- oder zunehmen.

Sind zwei Körper von ganz verschiedener Zusammensetzung isomorph, so sind meist ihre Molekularvolumina gleich (KNO_3 Mol.-Vol. = 47·9 und $BaCO_3$ Mol.-Vol. = 45·8, ferner $NaNO_3$ Mol.-Vol. = 37·9 und $CaCO_3$ Mol.-Vol. = 37·8 (164).

Doch zieht nicht umgekehrt Gleichheit des Molekularvolumens etwa Isomorphie nach sich.

Isomorphe Verbindungen können aus nicht isomorphen von sehr verschiedenem Molekularvolumen dadurch entstehen, dass sie sich mit grossen Mengen desselben Stoffes verbinden, so

ist das Atomvolumen von Zn und Ni so verschieden, dass sie nicht isomorph sein können, wohl ist dies aber bei den 7fach gewässerten Sulfaten der Fall.

In der Auffassung des Isomorphismus für zwei Verbindungen genügt es nach KOPP, dass das gesammte Molekularvolumen dasselbe sei, während SCHRÖDER verlangte, dass jeder der Bestandtheile in ihnen ein gleiches Atomvolumen besitze (damals hatte man binäre Schreibweise).

Bei gemischten isomorphen Krystallen liegt (s. oben) das Molekularvolumen zwischen denen der beiden Componenten und zwar leitet SCHRÖDER (POGG. Ann. 95, pag. 453. 1855) für die Carbonate folgenden Satz ab: Bei einer Gruppe von isomorphen Verbindungen ist das Molekularvolumen einer zusammengesetzten Verbindung das arithmetische Mittel der Molekularvolumina der einzelnen Verbindungen, entsprechend der Zahl ihrer Atome. Darnach lässt sich die Frage entscheiden, ob bei Krystallen, die sich aus zwei isomorphen Substanzen aufbauen, dies in der Weise geschieht, dass in den Molekülen eine Substitution eintritt, oder ob sich die verschiedenartigen Moleküle unmittelbar aneinander lagern. Ob also z. B. in gemischten selensauren und schwefelsauren Alaunen gleichsam ein präformirter selensaurer Alaun anzunehmen ist, in dem successive in den Molekülen ein Theil des Selens durch Schwefel ersetzt wird, bis dann bei einer bestimmten Grösse des Schwefelsäuregehaltes der schwefelsaure Alaun als ursprünglich vorhanden anzunehmen ist, indem das Selen den Schwefel ersetzt, oder aber ob schwefelsaure Alaunmoleküle sich neben selensaure Moleküle lagern. Wäre die erste Hypothese die richtige, so müsste das Molekularvolumen eines gemischten Alauns bis zu einer bestimmten Grenze dem des reinen selensauren Alauns entsprechen und dann sprungweise in das des schwefelsauren übergehen, bei der zweiten wird aber eine allmähliche Aenderung des Molekularvolumens eintreten, was der Versuch bestätigt.

Das Molekularvolumen des Krystallwassers kann man zu berechnen versuchen, wenn man von dem Molekularvolumen des krystallwasserhaltigen Salzes dasjenige des wasserfreien abzieht. Dabei sind mehrere Regelmässigkeiten beobachtet worden.

Für eine ganze Reihe von Salzen findet man für jedes gebundene Wassermolekül ein nahezu gleiches Molekularvolumen, das aber weder mit dem des Wassers noch mit dem des Eises übereinstimmt. Aus dieser gleichartigen Condensation des Wassers kann man schliessen, dass allein das Hydratwasser dieselbe erfährt, das wasserfreie Salz aber sein ursprüngliches Volumen beibehält.

Anders ist es bei den folgenden Hydraten (183). Die Zahlen geben die Molekularvolumina des Wassers an.

J_2O_5, H_2O	8·0	Mn_2O_3, H_2O	7·4
K_2O, H_2O	19·4	Fe_2O_3, H_2O	9·0
CaO, H_2O	17·5	Al_2O_3, H_2O	9·3
SrO, H_2O	11·1	B_2O_3, $3H_2O$	15·9
BaO, H_2O	10·0		

Hier haben offenbar beide Bestandtheile eine Verdichtung erfahren.

JOULE und PLAYFAIR (184) haben darauf aufmerksam gemacht, dass in einigen Fällen das Volumen des wasserhaltigen Salzes gerade so gross ist wie das Molekular-Volumen des darin enthaltenen Wassers als Eis gedacht, so dass sich gleichsam zwischen die Eis-Moleküle Salz-Moleküle gelagert haben.

Dies ist der Fall bei

	Mol.-Vol. des Eises	Mol.-Vol. des Salzes
$Na_2CO_3 + 10H_2O$	196	197·2
$Na_2HPO_4 + 12H_2O$	235·2	235·5
$Na_3PO_4 + 12H_2O$	235·2	235·2
$Na_2HAsO_4 + 12H_3O$	235·2	232·0
$Na_3AsO_4 + 12H_2O$	235·2	235·6.

Für Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt ergiebt sich, dass die ersten gebundenen Wassermoleküle eine grössere Condensation als die späteren erfahren, was auch mit den thermochemischen Resultaten von J. THOMSON im Einklang ist, wie unter anderem die folgenden Angaben zeigen.

Für die Volumina verschieden stark entwässerter Sulfate haben THORPE und WATTS (185)

und PLAYFAIR folgende Werthe gefunden; die Zahlen 0, 1—7 bezeichnen die Anzahl der vorhandenen Wassermoleküle, Δ giebt die für den Eintritt eines Wassermoleküls sich ergebende Volumvermehrung an.

	0	1	2	3	4	5	6	7
$CuSO_4$	44·4	54·3	67·0	80·0	—	109·1	—	146·8
$MgSO_4$	44·8	55·6	67·0	—	—	112·4	130·8	146·8
$ZnSO_4$	45·6	54·7	66·6	—	—	113·7	130·2	144·6
$NiSO_4$	44·6	56·5	—	—	—	—	129·0	146·0
$CoSO_4$	44·7	55·2	70·9	—	97·4	114·6	130·1	—
$MnSO_4$	45·0	55·7	73·6	86·6	98·2	114·4	—	146·7
$FeSO_4$	44·5	56·2	67·7	—	100·5	—	—	—
Mittel	44·8	55·5	68·8	83·3	98·7	112·9	130·0	146·2
Δ		10·7	13·3	14·5	15·4	14·2	17·1	16·1.

Die Volumenänderungen sind für die verschiedenen Wassermoleküle verschieden, und vielleicht unter sich gleich für das erste, das 2.—5., das 6. und 7. Dies rührt wohl daher, dass nur Salze mit 1, 5 und 7 Molekülen H_2O existiren, die andern dagegen Gemenge darstellen, wie sich dies auch aus dem thermochemischen Verhalten ableiten würde.

Ganz ungemein niedrige Werthe (186) für das Molekularvolumen des Krystallwassers, wie sie sonst nur selten, und zwar bei den Hydraten von Säuren und Basen beobachtet worden sind, ergeben sich bei den Sulfaten der Erdmetalle. So ist z. B. das Mol.-Vol. H_2O in $Y_2 3SO_4 + 8H_2O$ 7·71 und $Ce_2 3SO_4 + 5H_2O$ 7·70 u. s. f.

Für organische, wasserfreie Salze liegen noch relativ wenig Beobachtungen vor:

Für das Wachsen der Zusammensetzung um CH_2 (187) haben sich folgende Zuwachse Δ des Molekularvolumens ergeben.

	Mol.-Vol.	Δ
Silberacetat	51·6	
Silberpropionat	66·7	15·1
Silberbutyrat	82·9	16·2
Silberisovalerat	99·0	16·1
Silbercapronat	118·8	19·8
Silbercaprylat	143·6	2×12·4
	Mittel	15·4.

	Mol.-Vol.	Δ
Silberoxalat	60·9	= 25·8 = 2×12·9.
Silbersuccinat	86·7	
$(C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot AnCl_3$	169·1	2×15·6.
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot Cl_3$	200·3	

Für die methyl-, äthyl-, propyl-, isobutyl-, amylschwefelsauren Salze des Bariums, sowie für Methyl-, Aethyl- und Isobutylxanthogenat zeigt sich auch, dass einer Zunahme der Zusammensetzung um CH_2 ein Anwachsen des Molekularvolumens um ca. 16·5 entspricht.

Dasselbe tritt auch in anderen Reihen auf.

Die Contraction, welche beim Zusammentreten zweier Elementaratome oder einer Atomgruppe und eines Atoms etc. eintritt, hat MÜLLER-ERZBACH in Zusammenhang gebracht mit der Affinität, welche diese beiden Complexe zusammenhält.

Als Maass für die Contraction beim Zusammentreten zweier Gruppen 1 und 2 zu einem Körper 3 betrachtet neuerdings MÜLLER-ERZBACH die Grösse $\frac{\text{Vol. (1)} + \text{Vol. (2)} - \text{Vol. (3)}}{\text{Vol. (1)} + \text{Vol. (2)}}$, d. h. das Verhältniss der Volumabnahme zu der Summe der ursprünglichen Volumina.

Früher wählte er dafür die Grösse (172) $\frac{\text{Vol. (3)}}{\text{Vol. (1)} + \text{Vol. (2)}}$, d. h. das Verhältniss der resultirenden Volumen zu der Summe der ursprünglichen.

Dem Sinne nach bewegen sich beide Grössen in gleicher Richtung. Bei stattfindender Ausdehnung wird der erste Ausdruck negativ und der zweite grösser als die Einheit. Endlich kann man auch Vol. V_1 + Vol. V_2 — Vol. V_3 als Maass für die Contraction betrachten.

In den meisten Fällen kann man die Contractionen nicht direct bestimmen, wohl aber ermitteln, ob bei einer Verbindung dieselbe grösser ist als bei einer anderen. Seien etwa R_1 und R_2 zwei basische Atomgruppen und S_1 ein Säureradikal, so wird je nachdem

$$\text{Mol.-Vol. } (R_1S_1 + R_2) \gtreqless \text{Mol.-Vol. } (R_2S_1 + R_1)$$

die Contraction bei der Bildung der Verbindung R_1S_1 kleiner oder grösser sein als bei denjenigen der Verbindung R_2S_1.

Die Contractionen bei der Verbindung rühren nach BAUMHAUER von der zwischen zwei Atomen wirkenden für beide gleichen Kraft her. Sind C und C_1 die absoluten Volumenverringerungen eines jeden, V und V_1, S und S_1 die Volumina und Dichten derselben, so nimmt er an, dass

$$C:C_1 = V/S:V_1/S_1.$$

Ist das beobachtete Molekularvolumen M_1, das als Summe berechnete M, so ist ferner

$$C + C_1 = M - M_1.$$

Als einen proportionalen Ausdruck der Kraft findet er

$$K = \frac{CS}{V} = \frac{C_1S_1}{V_1} = SS_1\frac{M-M_1}{VS_1+V_1S}, \quad C = VS_1\frac{M-M_1}{VS_2+V_1S} \; C_1 = V_1S\frac{M-M_1}{VS_1+V_1S}.$$

Die folgende Tabelle giebt einige der Werthe von C (Metalloid), C_1 und K (Metall):

	C	C_1	K		C	C_1	K		C	C_1	K
PbS	1·48	0·32	0·194	As_2S_3	0·36	0·11	0·0473	$SiCl_4$	0·47	0·4	0·0254
ZnS	0·59	0·11	0·0144	Sb_2S_3	2·72	0·98	0·357	$SnCl_4$	0·21	0·15	0·0651
HgS	1·75	9·25	0·229	Bi_2S_3	3·28	0·94	0·430				

Eigenthümlich ist, dass die Contraction für das Metall stets kleiner als für das Metalloid ist.

Schon KREMERS hat darauf aufmerksam gemacht hat, dass, wenn sich ein alkalisches, ein alkalischerdiges und ein schweres Metall mit einem einfachen negativeren Atome oder mit einem Atomcomplex verbindet, die Gesammtcontraction, welche beide zusammenstehende Theile erfahren, im ersten Fall grösser als im zweiten, im zweiten grösser als im dritten ist.

Bei den Sauerstoffsalzen: Nitraten, Sulfaten, Carbonaten und Selenaten ergiebt sich fast stets, dass für diejenigen mit grösserer Wärmetönung auch eine grössere Contraction vorhanden ist.

Die aus den Contractionen abgeleitete Reihenfolge der Elemente ist dieselbe, wie sie nach dem chemischen Verhalten gewöhnlich angegeben (177) wird.

Für eine Reihe von Elementen, S, Se, P, C, Si, B, As, Sn, entspricht der geringeren Dichte der höhere Grad der Reactionsfähigkeit. (Nur für Sn, Si sind die Resultate nicht ganz entscheidend) (178). Die Verbrennungswärme isomerer organischer Verbindungen ist bei grösserer Dichte regelmässig kleiner (188).

W. MÜLLER-ERZBACH hat in einer Reihe von älteren Abhandlungen die Contractionen bestimmt und dieselben neuerdings übereinstimmend so zusammengestellt, wie es der Umsatz der dabei wirksamen Componenten zu einem kleineren Gesammtvolumen bedingt.

Wir theilen diese Zusammenstellung mit. Das Wort vor jeder Reihe giebt an, mit welchem Element oder welcher Gruppe die Elemente verbunden sind. Die Elemente selbst sind dann nach fortlaufender Abnahme der Gesammtvolumina geordnet.

Sauerstoff: K Na, Sr Li Ba, Ca Mg, Zn Cd, Pb Cu Hg, Ag ‖ Al, Sb Fe, As.
Schwefel: K Na Th Ca? Ni, Fe(FeS) Sn Zn Mn Cu Pb Hg, Ag Pt ‖ Bi(Bi_2S_3) Sb As.
Phosphor: Pd(PdP_2) Pt ‖ Fe(Fe_4P) Cu Mn ‖ Ni(Ni_3P_2) Co Zn ‖ Ag(Ag_2P_3) Au.
Chlor: K Rb? Na, Ba Li Sr, Ca Mg Pb Ag Cd Hg, Zn Mn Fe Ni Cu.
Brom: K Rb, Na, Sr Ba Li, Ca Pb Ag Cd, Hg Zn Cu.
Jod: K Rb Na, Sr Ba, Li Pb Hg, Zn Ag.
Fluor: Rb K Na Sr Li, Ba Ca, Mg Pb, Ag ‖ Al As(AsF_3).
Kieselfluor: Cs Rb K Na Ba.
N_2O_6: K Na Sr, Ba Ca, Pb Ag.
SO_4: K Na, Sr Ba, Ca, Pb Mg, Zn Cu Ag.
CO_3: K Na Sr, Li Ba, Ca Mg Zn Pb Ag.
SeO_4: Rb K Na Ba Pb Ag Tl.
CrO_4: K Na Ba Pb Ag.
Phosphorsäure: K Na Ba Ca Tl.
ClO_3: K Na Ag.
BrO_3 und JO_3: K Na Ba Ag.
Ameisensäure: K Na, Sr Ba, Ca Pb, Zn Mn.
Essigsäure: Na Ba Pb, Mg Ag, Zn, Ni Mn.

Verbindungen mit Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Pb, Ag, Al, Sb, P, B und Si: Cl, Br, J.

Man sieht, dass die Reihenfolge fast durchweg die gleiche ist. Mit dieser Reihenfolge stimmen dann überein die chemischen Reactionsfähigkeiten und z. Th. auch die Bildungswärmen, welche freilich ein sehr complicirtes Phänomen darstellen (189). Am ersten lassen sich noch für die Bildungswärmen bei den Haloidverbindungen Schlüsse ziehen, und in der That haben die grösste Contraction wie Bildungswärme die Chlor-, die mittlere die Brom-, die kleinste die Jodverbindungen.

Auch wenn man in den einzelnen Gruppen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen die Contractionen mit den Wärmetönungen vergleicht, so gehen dieselben im Allgemeinen parallel.

Die Reihenfolge ist bei den:

Alkalimetallen	KNaLi,	Zinkgruppe	ZnMnFeNi,
Alkalischen Erden	BaSrCaMg,	Quecksilbergruppe	CdHgCuPbAg.

Eine Ausnahme machen die Verbindungen mit Phosphor, wo die Reihenfolge umgekehrt ist; bei diesen tritt aber auch eine ganz verschiedene Reihenfolge der Verbindungsfähigkeit auf, sie ist nach Schötter:

Pd, Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Zn, Sn, Ag, Au,

was ungefähr mit der obigen Reihe übereinstimmt.

Diese grosse Uebereinstimmung zwischen der Verwandtschaft und der Contraction kann auf der andern Seite dazu dienen, von letzterer auf erstere zu schliessen. Es ist ja auch a priori wahrscheinlich, dass, wenn ein Atom x von andern A, B, C . . . verschieden stark angezogen wird, es sich demjenigen am meisten nähert, zu dem es die grösste Verwandtschaft hat.

Eine Reihe von Körpern dehnt sich bei ihrer Bildung aus (181), dahin gehört das Jodsilber, welches sich zugleich mit steigender Temperatur zusammenzieht.

Nach Deville soll bei der Verbindungstemperatur das Volumen der Verbindung das der Summe des Componenten sein, woraus sich die Contraction ohne weiteres erklären würde.

Allgemeine Relationen.

Schröder stellt den Satz auf, dass für einzelne Verbindungsgruppen, die dasselbe Element enthalten, die Molekularvolumina ganze Vielfache einer und derselben Zahl, nämlich des Atomvolumens des betreffenden Elementes sind, die er die Stere des Elementes oder der Verbindung nennt. Das Vielfache nennt er die Sterenzahl. Nach Schröder soll dieses Element alle anderen Elemente, die mit ihm in der Verbindung enthalten sind, zwingen, seine Stere oder ein Vielfaches, resp. einen Bruchtheil derselben, anzunehmen. Welches Element das maassgebende ist, lässt sich nicht von vornherein feststellen. Die Atomvolumina der Elemente im freien Zustand erfahren demnach eine Veränderung, eine Condensation.

Bei der Beurtheilung der Uebereinstimmung zwischen den von Schröder berechneten und den direkt beobachteten Werthen sind einige Umstände zu beachten.

Einmal sind die Atomvolumina der verschiedenen Elemente (s. w. oben) nicht sehr verschieden oder stellen sich, wenn auch nur sehr angenähert, als Vielfache derselben Zahl dar. Weiter ist nach Schröder selbst die Stere nicht ganz constant (bei organischen Verbindungen ändert sie sich von 6·7—7·5), und endlich ist die Zahl der Steren in einer Verbindung häufig eine sehr grosse, so dass schon eine kleine Veränderung in der Grösse derselben eine gute Uebereinstimmung mit der Erfahrung hervorrufen kann; ausserdem kann man nach Schröder die Stere desselben Elementes verdoppeln und verdreifachen.

Ramsay wendet sich auch aus den oben angeführten Gründen gegen Schröder's Hypothese.

Gegen die Schröder'schen Ausführungen der Condensationen etc. hat schon früher Kopp (147) und Marignac (148) polemisirt.

In vieler Hinsicht den Schröder'schen Anschauungen ähnliche, in mancher Hinsicht auch abweichende, hat Hermann aufgestellt, auf welche dieselben Einwände mehr oder weniger sich anwenden lassen.

Aehnliche Betrachtungen hat auch Wilson (149) angestellt.

Er definirt als Molecularvolumen das Volumen der Repulsionssphäre, d. h. denjenigen

Raum, innerhalb dessen die Repulsivkraft des Moleküls die Annäherung eines anderen Moleküls hindert. Dann ist das Molekularvolumen der Quotient aus dem Molekulargewicht und dem specifischen Gewicht. Ebenso wie jedes Atom ein unveränderliches Atomgewicht hat, mit welchem es in eine Verbindung eingeht, soll dasselbe auch ein bestimmtes Atomvolumen haben, welches aber nicht wie das Atomgewicht in Verbindungen beibehalten wird. Verbindet sich eine Anzahl gleichartiger Atome, so ist das Volumen des resultirenden Moleküls gleich dem der unverbundenen Atome. Verbinden sich ungleichartige Atome, so ist das Volumen eines jeden Atoms in der Verbindung ein Submultiplum oder ein einfacher aliquoter Theil des Atomvolumens. Jedes Element kann in seinen verschiedenen Verbindungen verschiedene Volumina annehmen, aber diese verschiedenen Volumina stehen zu einander in einfachem numerischen Verhältniss wie 1:2, 1:3, 2:3 etc.

Da auch bei der Prüfung dieser Hypothese eine grosse Anzahl von Möglichkeiten, vor Allem die Auswahl von einem der mehrfachen, für denselben Körper gefundenen specifischen Gewichte offen stehen, so kann es nicht überraschen, dass sie vielfach mit der Erfahrung in Uebereinstimmung ist.

Ein anderer Versuch, allgemeine Beziehungen herzuleiten, rührt von M. SCHALFIJEFF (150) her, ohne indess einfache Resultate zu liefern.

Beziehungen zwischen der Dichte und der Zusammensetzung hat auch NORDENSKJÖLD (151) festzustellen versucht, indem er von Betrachtungen über die Kräfte zwischen den Molekülen ausgeht.

E. WIEDEMANN.

Didym.*) Geschichtliches und Vorkommen. Das Didym wurde 1842 von MOSANDER (1) entdeckt. Er fand es in dem schon früher häufig untersuchten Minerale Cerit, welches das Oxyd des Metalles ausser den schon früher bekannten Oxyden des Cers und des Lanthans als Silicat enthält. Da er das neue Metall stets als Begleiter des Cers**) fand, gab er ihm den Namen Didym von δίδυμοι, Zwillinge. Ausser mit Cer und Lanthan kommt es mit den übrigen Metallen der Yttererde vor, sowie mit dem Samarium. Letzteres, 1878 von DELAFONTAINE entdecktes Metall, ähnelt zwar dem Didym ungemein, zeigt aber doch einige Verschiedenheiten im Atomgewicht, der Farbe der Salze und der Spectralerscheinungen. Es ist auch CLÈVE (2) wahrscheinlich, dass alle vor 1883 untersuchten Didymverbindungen mehr oder weniger grosse Mengen Samarium enthalten haben.

Darstellung und Eigenschaften. Zur Isolirung des metallischen Didyms liess MARIGNAC (3) im Jahre 1853 Kalium auf das in einer Porzellanröhre erhitzte Chlorid einwirken.

*) 1) MOSANDER, POGG. Ann. 56, pag. 503. 2) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 39, pag. 151; Encyclopédie chim. (Paris 1884), t. III, 5. cahier, pag. 123. 3) MARIGNAC, Ann. 68, pag. 212 u. 258; 89, pag. 232; Ann. chim. phys. [3] 58, pag. 148. 4) HILLEBRAND u. NORTON, POGG. Ann. 155 (1875), pag. 633. 5) HERMANN, J. prakt. Ch. 82, pag. 385 (1861). 6) ERK, Jahresbericht 1870, pag. 321. 7) ZSCHIESCHE, Journ. prakt. Ch. 107, pag. 65. 8) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 21, pag. 246. 9) BRAUNER, Wien. Akad. Ber. 3, pag. 141 u. 499. 10) HILLEBRAND u. NORTON, POGG. Ann. 156, pag. 466 (1875). 11) CLEVE, Bull. soc. chim. [2] 39, pag. 289. 12) HILLEBRAND, POGG. Ann. 158 (1876), pag. 71. 13) THALÉN, Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandl., pag. 12. 14) SORET, Arch. des sciences phys. et nat. [3] 4 (1880), pag. 93. 15) BECQUEREL, Ann. chim. phys. [5] 30 (1883), pag. 5. 16) LECOQ DE BOISBAUDRON, Spectres lumineux. (Paris 1874), pag. 90. 17) NILSON u. PETERSON, Kongl. Sv. Vetenskab Akad. Förhandl. (1880), No. 6, pag. 45. 18) THOMSEN, nach NAUMANN, Thermochemie (Braunschweig 1882), pag. 475. 19) FRERICHS u. SMITH, Ann. 191, pag. 331 (1878); Ber. 11, pag. 912. 20) BRAUNER, Monatshefte f. Ch. III, pag. 1 u. 486; Ber. (1882) 15, pag. 109. 21) MARIGNAC, Ann. chim. phys. [3] 37, pag. 148 (1853). 22) THOMSEN, Ber. 11, pag. 1031 (1878). 23) NILSON, Nova acta reg. soc. scient. Ups. (1875); Ber. 8, pag. 655. 24) WALLROTH, Kongl. Sv. Vetanskab. Akad. Förhandl. 1883, No. 3, pag. 21; Ber. 16, pag. 3059. 25) BUNSEN u. BAHR, Ann. 137, pag. 1 (1866). 26) GLADSTONE, Journ. chem. soc. 10, pag. 219 (1858).

**) Vergl. die Aufzählung der Cermineralien auf pag. 512, Bd. II.

Er erhielt es in Form eines grauen Pulvers, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzte oder als stahlgraue, hämmerbare Kügelchen, welche nur aus Säuren Wasserstoff entwickelten. Ein weisses, krystallinisches Pulver, welches ausserdem entstanden war, hielt er für Didymoxychlorid.

In grösserer Menge und in compaktem Zustande haben HILLEBRAND und NORTON (4) das Metall durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzenes Didymchlorid erhalten.

Das so dargestellte Metall ist dem Cerium sehr ähnlich, aber härter als dieses. Die Farbe ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche. Vol.-Gew. 6·544. Es schmilzt bei höherer Temperatur als Cer und Lanthan. Es oxydirt sich leicht an der Luft und verbrennt beim Erhitzen.

Das Atomgewicht wurde von MARIGNAC (3) zu 143·3 bestimmt. HERMANN (5) fand als Mittel mehrerer beträchtlich schwankender Einzelversuche 142·2. ERK (6) giebt Di = 142·5 an; ZSCHIESCHE (7) (1870) findet Di = 141·2; CLEVE (8) (1874) in einer sorgfältig ausgeführten Arbeit Di = 147·01; BRAUNER (9) (1882) Di = 145·42; HILLEBRAND und NORTON (10) 144·8. CLEVE (11) vermuthet, dass bei allen diesen Bestimmungen das Metall Lanthan bezw. Samarium enthalten habe und er giebt neuerdings die Zahl 142·124 ± 0·0326 als Atomgewicht des Didyms an. Die specifische Wärme des Didyms wurde von HILLEBRAND (12) zu 0·04563 bestimmt, welche Zahl dem Gesetze von DULONG und PETIT entspricht.

Das Spectrum des Didyms wurde 1875 von THALÉN studirt. Wir übergehen diese älteren Angaben, da sich herausgestellt hat, dass eine grosse Zahl der damals bestimmten Linien dem Samarium angehört. Im Jahre 1883 hat THALÉN (13) von Neuem das Spectrum von samariumfreiem Didym untersucht. Danach finden sich, unter Vernachlässigung der schwächeren Linien, 7 Linien im Gelb, 19 im Grün, 9 im Blau, 10 im Indigo, 3 im Violet.

Das Absorptionsspectrum der Didymsalze zeigt nicht nur eine Anzahl Streifen im sichtbaren Theil des Spectrums, sondern auch im Ultraviolett und Ultraroth, wie von SORET (14) und BECQUEREL (15) nachgewiesen worden ist. LECOQ DE BOISBAUDRON (16) giebt 3 Absorptionsbanden im Ultraroth an, 3 im Roth, 7 im Orange und Gelb, 7 im Grün, 4 im Blau, 3 im Indigo, 1 im Violett, 3 im Ultraviolett.

Oxyde, Halogen- und Schwefelverbindungen des Didyms.

Didymoxyd ist im Zustande der Reinheit erst neuerdings dargestellt worden. Der früher als Didymoxyd beschriebene Körper hat sicher Samariumoxyd und häufig gewiss auch Lanthanoxyd enthalten.

Man erhält das Didymoxyd Di_2O_3 durch Glühen des Hydroxyds oder eines Salzes einer flüchtigen Säure, des Oxalats z. B. Bei nicht hinreichend hoher Temperatur erhält man ausser dem Oxyd auch noch ein Superoxyd. Man muss zur Weissgluth erhitzen oder im Wasserstoffstrome. Es ist eine graublaue Masse vom Vol.-Gew. 6·95. Es löscht sich nicht im Wasser wie das Lanthanoxyd, löst sich leicht in Säuren und bildet Salze von intensiv blaurother Farbe. Die specifische Wärme ist nach NILSON und PETTERSSON (17) = 6·95.

Didymhydroxyd, $Di(OH)_3$ oder $Di_2(OH)_6$, wird aus Didymsalzlösungen als voluminöser, rothvioletter Niederschlag gefällt, der in Alkali unlöslich ist. Durch Ammoniak werden aus den Didymlösungen basische Salze niedergeschlagen. Die Neutralisationswärme des Hydrats ist nach THOMSEN (18) für Schwefelsäure 77160 cal., für Salzsäure 71940 cal.

Didymsuperoxyd entsteht, gemengt mit Didymoxyd, durch mässiges Glühen des Oxalates. Wird Didymoxyd an der Luft oder im Sauerstoffstrome erhitzt, so

nimmt es eine braune Farbe an, die es aber durch starkes Glühen verliert. Das so gebildete Superoxyd ist leicht zersetzlich, es löst sich in Säuren unter Sauerstoffentwicklung. Die von verschiedenen Chemikern in dem Superoxyd gefundenen Sauerstoffmengen sind ziemlich verschieden. FRERICHS und SMITH (19) haben eine Zahl gefunden, die der Formel Di_4O_9 entspricht, wenn das Oxyd Di_2O_3 ist. CLEVE sowohl als auch BRAUNER haben diesen Körper nicht erhalten können. BRAUNER (20) giebt dem von ihm dargestellten Superoxyd die Formel Di_2O_5. Er hat auch ein Hydrat $Di_2O_5 + 3H_2O$ durch Fällung einer Didymsalzlösung in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd erhalten, welches er als schleimigen, grünlichen Niederschlag beschreibt. Aus samariumfreiem Didym hat man den Körper bis jetzt noch nicht dargestellt.

Didymsulfid, Di_2S_3, wurde von MARIGNAC (21) durch Glühen des Oxyds in Schwefelkohlenstoffdampf als grünlichbraunes Pulver erhalten. Es wird langsam durch Wasser, schnell von verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

Ein Didymoxysulfid, Di_2O_2S, stellte MARIGNAC durch Glühen von Didymoxyd mit Soda und Schwefel her. Es ist ein graulichweisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Didymchlorid, Di_2Cl_6, durch Glühen des Rückstandes einer Didymchloridlösung mit Salmiak erhalten, bildet eine röthliche, krystallinische Masse.

Das wasserhaltige Chlorid, $Di_2Cl_6 + 12H_2O$, bildet violettrothe, monokline Krystalle, die an feuchter Luft zerfliessen und sehr löslich sind.

Ein Didymoxychlorid, $Di_2O_2Cl_2$, entsteht nach FRERICHS und SMITH (19) durch Erhitzen von Didymoxyd im Chlorstrom bei 200°. Es bildet ein graues Pulver, das durch längeres Kochen mit Wasser sich in Chlorid und Hydroxyd zersetzt. Ein wasserhaltiges Oxychlorid hat MARIGNAC durch Erhitzen des krystallisirten Chlorids und Behandeln des Rückstandes mit Wasser als weisses Pulver erhalten.

Doppelchloride sind mit den Chloriden von Quecksilber, Zinn, Platin, Gold dargestellt worden (s. d. Artikel über diese Metalle).

Didymbromid, $Di_2Br_6 + 12H_2O$, bildet nach CLEVE, durch Verdampfung der Lösung dargestellt, dunkelviolette, grosse, zerfliessliche Prismen.

Doppelverbindungen mit den Bromiden von Zink, Nickel, Gold s. bei diesen.

Didymfluorid, $Di_2Fl_6 + H_2O$, wird als violetter, gelatinöser Niederschlag aus einer Didymsalzlösung mittelst Fluorwasserstoffsäure gefällt. Bei Behandlung des Didymoxyds mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man nach MARIGNAC das Fluorid gemengt mit Kieselsäure. Nach BRAUNER bildet das Fluorid mit Fluorkalium mehrere Doppelsalze.

Sauerstoffhaltige Salze.

Didymnitrat, $Di_2(NO_3)_6 + 12H_2O$, bildet rothviolette, leicht lösliche Krystalle des triklinen Systems. Das Salz ist zerfliesslich und in Alkohol löslich. Es verliert beim Trocknen über Schwefelsäure die Hälfte seines Krystallwassers, das wasserfreie Salz schmilzt bei 300° unzersetzt. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich unter Entwicklung von Wasser und salpetrigen Dämpfen

Basisches Didymnitrat, $Di_4(NO_3)_3(OH)_9 + 3H_2O$. Schliesslich bleibt eine poröse Masse, die nach der Behandlung mit Wasser ein röthlich weisses Pulver von obiger Zusammensetzung giebt, das in Wasser unlöslich ist (MARIGNAC).

Didym-Ammoniumnitrat bildet rothe, zerfliessliche Prismen des monoklinoedrischen Systems von der Zusammensetzung $Di(NH_4)_2(NO_3)_5 + 4H_2O$. Die Krystalle sind isomorph mit dem entsprechenden Lanthansalze, während zwischen Didym- und Lanthannitrat kein Isomorphismus stattfindet (MARIGNAC).

Es sind noch Doppelnitrate von Didym mit Zink, Nickel und Kobalt bekannt.

Didymperchlorat, $Di_2(ClO_4)_6 + 18H_2O$, rothe, zerfliessliche Krystalle (CLEVE). FRERICHS und SMITH wollen ein Hypochlorit durch Einwirkung von Chlor auf Didymhydrat und Verdampfung der Lösung erhalten haben.

Didymbromat, $Di_2(BrO_3)_6 + 18H_2O$, ist nach MARIGNAC ein hellrothes, luftbeständiges Salz. Es schmilzt unter 100° und verliert dabei $15H_2O$. Die hexagonalen Krystalle sind isomorph mit dem Lanthansalz.

Didymjodat, $Di_2(JO_3)_6 + 4H_2O$, wird als amorphes, fast weisses Pulver durch Zusatz von Jodsäure zu einer Didymlösung gefällt (CLEVE).

Didymperjodat, $Di_2(JO_4)_2O_2 + 4H_2O$. Wenn man zu einer Didymsalzlösung Ueberjodsäure zusetzt, so bildet sich kein Niederschlag, aber auf Zusatz von etwas Ammoniak fällt ein flockiger Körper aus, der nach gelindem Erwärmem krystallinisch wird und das dreibasische Salz bildet.

Didymsulfat, $Di_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure in glänzenden, rothen, monoklinen Krystallen. Es verliert bei 300° alles Krystallwasser. Vol.-Gew. 2·878; specifische Wärme 0·1948 (NILSON und PETTERSSON); Lösungswärme in Wasser 6320 cal. (THOMSEN).

Das wasserfreie Salz, $Di_2(SO_4)_3$, bildet ein röthliches Pulver von 3·735 Vol.-Gew., specifische Wärme 0·1187 (NILSON und PETTERSSON). Nach MARIGNAC lösen 100 Thle. Wasser bei 12° 43·1 Thle. Salz, bei 50° nur 11, bei 100° kaum 2 Thle. Aus kalt gesättigter Lösung krystallisiren beim Erwärmen rosarothe, wasserärmere Salze $Di_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ und $Di_2(SO_4)_3 + H_2O$. Ein Salz $Di_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ hat MARIGNAC durch Verdampfen der Lösung bei mässiger Wärme in Drusen von hexagonalen Krystallen erhalten.

Basisches Didymsulfat, $Di_2(SO_4)O_2$, bildet sich nach MOSANDER beim Glühen des Sulfats. Ein gewässertes basisches Salz, $Di_2(SO_4)O_2 + 8H_2O$, hat HERMANN (5) durch Fällen einer Sulfatlösung mit Ammoniak erhalten. CLEVE schreibt diesem die Formel $Di_{10}(SO_4)_3O_{12}$ zu.

Didymammoniumsulfat, $Di_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$, bildet kleine, rothe Krystalle, die sich in 18 Thln. Wasser lösen. Das Salz verliert bei 100° 6 Mol., bei 120° das gesammte Krystallwasser (MARIGNAC, CLEVE).

Ferner sind Doppelsulfate von Didym mit Kalium, Natrium, Thallium und auch organischen Radicalen, wie Methyl und Aethyl, bekannt.

Didymsulfit, $Di_2(SO_3)_3$, ist ein röthlich weisses Pulver, welches, im Vacuum getrocknet, nach CLEVE 3 Mol. Wasser, nach MARIGNAC 6 Mol. enthält. In Wasser suspendirtes Didymoxyd wird beim Einleiten von schwefliger Säure leicht gelöst.

Didymselenat, $Di_2(SeO_4)_3 + 5H_2O$, durch Eindampfen einer Lösung von Didymoxyd in Selensäure erhalten, bildet nach CLEVE rothe, glänzende Prismen. FRERICHS und SMITH geben einen Wassergehalt von 6 Mol. an.

Ein Salz, $Di_2(SeO_4)_3 + 8H_2O$, krystallisirt bei etwa 60° in rothen, monoklinoedrischen Prismen, die mit Didym- und Yttriumsulfat, sowie mit Yttriumselenat isomorph sind.

Durch Verdampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich feine Nadeln von der Zusammensetzung $Di_2(SeO_4)_3 + 10H_2O$ (CLEVE).

Didymammoniumselenat, $Di_2(SeO_4)_3 + (NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$, bildet kleine, abgeplattete Nadeln von dunkelrother Farbe, welche in Wasser leicht löslich sind (CLEVE). Es sind auch die Doppelselenate von Didym und Kalium, bezw. Natrium bekannt.

Didymselenit. Einem röthlichen, amorphen Niederschlag, durch Wechselzersetzung von Natriumselenit und Didymsulfat erhalten, giebt NILSON (23) die Formel $3Di_2O_3, 8SeO_2 + 28H_2O$.

Das Selenit, $Di_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2 + 5H_2O$, bildet sich nach CLEVE, wenn man zu einer gemischten Lösung von Didymnitrat und seleniger Säure Alkohol zusetzt; violettes, krystallinisches

Pulver. Die Angabe von FRERICHS und SMITH (19), dass sich unter diesen Umständen $Di_2(SeO_3)_3 + 6H_2O$ bilde, bestreitet CLEVE. NILSON (23) hat dasselbe Salz mit $9H_2O$ erhalten.

Ein gewässertes Selenit von der Formel $2Di_2(SeO_3)_3, 3H_2SeO_3 + 18H_2O$ hat NILSON durch Abdampfen des basischen Salzes mit einem Ueberschuss seleniger Säure erhalten. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt das Salz als krystallinisches, röthliches Pulver zurück.

Didymcarbonat, $Di_2(CO_3)_3 + H_2O$, bildet sich nach MARIGNAC als röthlicher Niederschlag durch Fällung von Didymsalzen mit Alkalicarbonat. Dasselbe Salz hat CLEVE durch Einwirkung von Kohlensäure auf Didymhydrat erhalten.

Didymammoniumcarbonat, $Di_2(CO_3)_3, (NH_4)_2CO_3 + 3H_2O$, bildet sich als voluminöser Niederschlag, der bald zu einem krystallinischen Pulver wird, wenn man eine Didymsalzlösung zu einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat setzt. CLEVE hat ferner das Kalium- und Natrium-Doppelcarbonat dargestellt.

Didymchromat, $Di_2(CrO_4)_3 + 7H_2O$, kleine, mattgelbe Nadeln, durch Einwirkung von neutralem Kaliumchromat auf überschüssiges Didymnitrat erhalten (CLEVE). Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumchromat erhält man als amorphen, gelben Niederschlag das Doppelchromat, $Di_2(CrO_4)_3, K_2CrO_4$, welches durch Wasser zersetzt wird, so dass nach fortgesetztem Waschen das basische Salz, $3Di_2O_3, CrO_3 + 18H_2O$, entsteht (CLEVE). FRERICHS und SMITH beschreiben ein Didymchromat, $Di_2(CrO_4)_3$, als körniges, gelbes Pulver.

Didymphosphit, $Di_2(HPO_3)_3$, ist nach FRERICHS und SMITH ein rother Niederschlag.

Didymorthophosphat. Dieselben haben durch Fällen von Didymsalzlösungen mit Binatriumphosphat das neutrale Salz, $DiPO_4 + H_2O$, und das saure Salz, $Di_2(HPO_4)_3$, erhalten. CLEVE bezweifelt letzteres, da freie Phosphorsäure mit einem Didymsalz neutrales Phosphat als amorphen Niederschlag giebt (MARIGNAC, CLEVE). Das neutrale wasserfreie Phosphat hat WALLROTH (24) durch Einwirkung von schmelzendem Phosphorsalz auf Didymoxyd erhalten in Form mikroskopischer Nadeln, die in verdünnten Säuren unlöslich sind.

Didympyrophosphat. Aus einer Lösung von essigsaurem Didym wird durch Natriumpyrophosphat ein amorpher, rother Niederschlag von der Zusammensetzung $Di_4(P_2O_7)_3 + 6H_2O$ gefällt (CLEVE). FRERICHS und SMITH wollen ein weisses, saures Salz, $Di_2(H_2P_2O_7)_3$, erhalten haben, ebenso auch ein Didymmetaphosphat, $Di_2(PO_3)_6$, als rothes Pulver.

Didymarsenit, von FRERICHS und SMITH durch Kochen von arseniger Säure und Didymhydrat erhalten, wird als $Di_2(HAsO_3)_3$ beschrieben, was nach CLEVE unwahrscheinlich ist.

Didymarsenat. Nach MARIGNAC giebt Arsensäure mit den Didymsalzen einen amorphen Niederschlag von der Formel $5Di_2(AsO_4)_2, As_2O_5 + 3H_2O$. FRERICHS und SMITH wollen mit Binatriumarsenat das saure Salz, $Di_2(HAsO_4)_3$, als blassrosa, gelatinösen Niederschlag erhalten haben.

Didymborat, der weisse, gelatinöse Niederschlag, welchen Borax in Didymsalzlösungen hervorbringt, ist nach FRERICHS und SMITH $Di_2(B_4O_7)_3$. CLEVE giebt demselben die wahrscheinlichere Formel $Di_2O\cdot(BO_2)_4$.

Analytisches Verhalten.

Die Didymsalze zeigen eine schöne, hellviolette oder rothviolette Farbe. Sie besitzen einen süssen und zugleich zusammenziehenden Geschmack.

Am charakteristischsten sind die Spectralerscheinungen der Didymsalze. Das Didymoxyd giebt beim starken Glühen, ohne sich zu verflüchtigen, ein Emissionsspectrum, welches aus mehreren hellen Banden besteht [von BUNSEN und BAHR (25)

mittelst des Phosphats erzeugt]. Diese fallen mit den dunklen Banden des Absorptionsspectrums der Didymoxydlösungen zusammen, welches zuerst von GLADSTONE (26) beobachtet worden ist. Das sehr intensive Absorptionsspectrum ist höchst charakteristisch.

Vor dem Löthrohr giebt das Didymoxyd mit Phosphorsalz oder Borax eine schwach amethystfarbene Perle.

Das Didymoxyd zieht Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich mit Wasser allmählich in gelatinöses Hydroxyd.

Aus den Didymlösungen fällen die Alkalien oder Ammoniak voluminöses Hydrat, die Alkalicarbonate Didymcarbonat.

Oxalsäure erzeugt einen starken, weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure löst, leicht beim Erwärmen. In Salpetersäure ist das Didymoxalat weniger löslich als das Lanthanoxalat.

Fügt man zu einer Didymlösung Weinsäure, so wird durch Alkalien eine Fällung hervorgebracht, die sich im Ueberschuss des Alkalis wieder auflöst.

Bariumcarbonat fällt Didymoxyd erst nach längerer Berührung.

Cyankalium erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Schwefelammonium fällt Didymoxyd, Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

Zur quantitativen Bestimmung fällt man das Didym am besten als Oxalat und verwandelt dieses durch Glühen in Oxyd.

Die Methoden zur Trennung des Didyms von den übrigen Ceritmetallen sind nicht sehr genau (s. »Cer«). Besonders unvollständig ist die Trennung vom Lanthan. Das Lanthanhydroxyd ist eine stärkere Base, als das Didymhydroxyd, und durch Zusatz von Ammoniak kann man das Didym vor dem Lanthan ausfällen. Annähernd kann man die Menge Didym in einem Gemisch schätzen, indem man die Intensität des Absorptionsspectrums der Lösung mit der Intensität des Spectrums einer Lösung vergleicht, welche ein bekanntes Gewicht reinen Didyms enthält. RUD. BIEDERMANN.

Diffusion. Im Allgemeinen versteht man unter Diffusion eines Körpers in einen anderen folgenden Vorgang: Zwei Körper berühren sich in einer Fläche oder sind durch eine Schicht eines anderen dritten, eine Membran, von einander getrennt, in Folge der Molekularkräfte und -Bewegungen treten Theilchen des ersten in den zweiten, sie diffundiren in den zweiten und es entsteht eine Mischung der beiden Körper. Ausgeschlossen sind dabei alle die Fälle, bei denen die Mischung durch Bewegungen grösserer Massen der Körper bedingt ist, sei es, dass diese Bewegungen durch Rühren, Schütteln oder in Folge der Schwerkraft hervorgerufen werden, indem etwa Convectionsströmungen auftreten.

Die Diffusion ohne Membran nennt man auch freie Diffusion oder kurzweg Diffusion. Die Diffusion durch Membranen, wenigstens bei Flüssigkeiten, Osmose.

Um die bei der freien Diffusion auftretenden Grössen kennen zu lernen, stellen wir folgende Betrachtung an. Die beiden in einander diffundirenden Körper [Salzlösung und Wasser (das Salz diffundirt aus der Lösung in das Wasser) Gas und Flüssigkeit, zwei verschiedene Gase] mögen sich in einem cylindrischen Gefäss vom Querschnitt Eins befinden. Die zur Zeit t, nachdem die beiden Körper längere Zeit in Berührung geblieben sind, in den einzelnen Schichten der Flüssigkeit enthaltenen Gas- oder Flüssigkeitsmengen hängen ab von der Natur der zusammen-

gebrachten Substanzen, deren Anfangszustand, von der Zeit und dem Abstande der beobachteten Schicht von der Grenzschicht.

Nach unendlich langer Zeit wird, falls überall in dem Raum, in dem die Diffusion vor sich geht, dieselbe Temperatur vorhanden ist, ein Grenzzustand erreicht, bei welchem eine gleichmässige Vertheilung statt hat.

Die Menge des in der Volumeneinheit einer Schicht im Abstande x von einer fest angenommenen Schicht zur Zeit t enthaltenen Salzes lässt sich mathematisch berechnen, sobald man Annahmen darüber macht, in welcher Weise der Uebergang des Salzes aus einer concentrirteren zu einer verdünnteren Lösung erfolgt. Meist macht man, wie dies schon von BERTHOLLET*) geschah, die freilich nur annähernd gerechtfertigte Annahme, dass die Diffusion denselben Gesetzen wie die Wärmeleitung gehorcht. Dann ist die in der Zeiteinheit durch eine der ursprünglichen Grenzfläche parallele Fläche tretende Salzmenge proportional der Grösse der Fläche Ω, der Aenderung der Concentration, die auf der Längeneinheit eintreten würde, falls sie sich längs derselben in genau derselben Weise änderte, wie bei Ω selbst, d. h., sie würde dann proportional sein dem sogen. Gefälle. Als Concentration ist dabei die in der Volumeneinheit enthaltene Salzmenge zu betrachten, da diese und nicht die in der Gewichtseinheit vorhandene für die Processe maassgebend ist.

Der Diffusionscoefficient ist die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit gehende Salzmenge, wenn das Gefälle gleich Eins ist; eine Definition, die auch noch angewandt wird, wenn die obige Annahme nicht mehr giltig ist. In diesem Falle wird der Diffusionscoefficient eine Function der Concentration.

Die Dimensionen der Diffusionscoefficienten sind $\frac{(\text{Länge})}{\text{Zeit}}$.

Wir behandeln zunächst die Diffusion der Flüssigkeiten.

Methoden.**)

Der Diffusionscoefficient wird in verschiedener Weise experimentell bestimmt.

Handelt es sich nur darum, die Diffusion zu verfolgen, so kann man mit Sir W. THOMSON in das Glas, in dem die Diffusion vor sich geht, eine Reihe von Glasperlen, deren specifisches Gewicht verschieden gross ist und zwischen demjenigen der Lösung und des Wassers steht, bringen. Anfangs schwimmen alle Perlen an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten, sobald die Diffusion beginnt, trennen sie sich und geben durch ihre Stellung das specifische Gewicht der Mischung in verschiedenen Tiefen an. Vor dem Versuch muss sorgfältig alle Luft entfernt werden. Aus der Concentration einer Lösung, in der die einzelnen Perlen eben schwimmen, erhält man die Concentration an der betreffenden Stelle (1).

JOHANNISGANZ (1a) bringt in ein von planparallelen Glasplatten gebildetes prismatisches Gefäss auf den Boden eine Schicht einer concentrirten Salzlösung, schichtet darüber Wasser und hängt vor die eine Wand des Prismas einen verticalen Faden. Das Ganze steht in einem grossen,

*) Vergl. auch FICK, POGG. Ann. 94, pag. 59. 1855, der diese Hypothese rechnend verfolgte und bis zu einem gewissen Grade auch experimentell prüfte. Die gegen die BERTHOLLET-FICK'schen Annahmen sprechenden Versuche s. w. u.

**) 1) MAXWELL, Theory of Heat., deutsch v. AUERBACH, pag. 266. 1877. 1a) JOHANNISGANZ, WIED. Ann. 2, pag. 24. 1877. 1b) WILD u. SIMMLER, POGG. Ann. 100, pag. 217. 1857. 1c) GRAHAM, Phil. Trans. 1850, pag. 1; 1851, pag. 483. 2) HOPPE-SEYLER, Medicinisch-chem. Untersuchungen. Berlin 1866. 3) E. VOIT, POGG. Ann. 130, pag. 227. 1867. 4) S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 13, pag. 606. 1881. 5) STEFAN, Wien. Ber. 78, pag. 957. 1878; Beibl. 3, pag. 571. 5a) BEILSTEIN, LIEB. Ann. 99, pag. 165. 1856. 5b) FICK, POGG. Ann. 94, pag. 59. 1855. 6) S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 13, pag. 606. 1881. 6a) J. SCHUHMEISTER, Wien. Ber. 79, pag. 603. 1879; Beibl. 3, pag. 682. 7) LONG, WIED. Ann. 9, pag. 613. 1880. 8) R. LENZ, Mém. de St. Petersb. [7] 30. 1882; Beibl. 7, pag. 399. 9) F. WEBER, WIED. Ann. 7, pag. 469. 1879.

von planparallelen Wänden begrenzten Kasten. Aus den Verschiebungen, die der mit einem Fernrohr durch das Prisma hindurch betrachtete Faden in Folge der Brechung in den verschiedenen concentrirten Schichten der Salzlösung in verschiedener Höhe über der Grenzfläche erfährt, kann man einen Schluss auf die Concentration selbst machen. Diese Methode war schon von WILD und SIMMLER (1 b) vorgeschlagen worden.

Der bei dieser Methode für den ersten Tag erhaltene Werth der Diffusionsconstante ist grösser als der an späteren gewonnene, wohl wegen der Capillaritätswirkungen an der Grenzfläche, welche dieselbe zu einer convexen statt ebenen macht.

Aus der Drehung, die die Polarisationsebene eines Lichtstrahles erfährt, wenn er an verschiedenen Stellen einen parallelipipeden Trog durchsetzt, auf dessen Boden sich eine Zuckerlösung, über die man Wasser geschichtet hat, befindet, haben HOPPE-SEYLER (2) und VOIT (3) den Diffusionscoefficienten zu bestimmen gesucht.

Auch auf photometrischem Wege (4) lässt sich die Diffusionsgeschwindigkeit finden, indem man die Aenderung der Absorption des Lichtes in den verschiedenen Schichten untersucht.

Alle diese optischen Methoden können aber, wie STEFAN (5) nachgewiesen, nicht sichere Resultate erzielen. Der senkrecht auf die Wandung des Gefässes auffallende Strahl geht nämlich nicht in horizontaler Richtung fort, sondern wird in Folge der nach oben allmählich abnehmenden Dichte nach unten abgelenkt, so dass er eine Schicht durchläuft, deren Dicke von der bei der Berechnung zu Grunde gelegten wesentlich abweicht.

GRAHAM (1 c) (Fig. 95) füllte ein oben eben abgeschliffenes Glasgefäss A mit einer bestimmten Substanz, stellte dasselbe in ein grosses mit Wasser gefülltes Gefäss B, verschloss es nach einigen Tagen durch eine aufgeschobene Glasplatte und bestimmte den abgegebenen Salzgehalt.

Ganz ähnlich verfahren auch WILD und SIMMLER (1 b), nur stellen diese nicht das Gefäss A auf einen Klotz, sondern hängen es an einem Drahtdreieck in das Gefäss B ein, auch schnitten sie das Gefäss A oben gerade ab und liessen keinen Hals daran, dadurch wurde die Berechnung wesentlich erleichtert. BEILSTEIN (5 a) gab dem einzuhängenden Gefäss noch die Form (Fig. 96).

(Ch. 95.) (Ch. 96.) (Ch. 97.)

Bei der Methode von FICK, bei der ein stationärer Zustand abgewartet wird, wird folgender Apparat verwendet.

C (Fig. 97) ist ein weites Gefäss, durch das fortwährend Wasser strömt, A ein cylindrisches Rohr, das sich bei B erweitert. In B werden Stücke von Salz gebracht, so dass stets die Lösung daselbst gesättigt ist. Die Concentration der Lösung an den einzelnen Stellen von B wird aus dem Gewichtsverlust einer Glaskugel an denselben bestimmt. In diesem Falle, wo ein stationärer Zustand vorhanden ist, ist die während der Zeit durch jeden Querschnitt Ω gehende Salzmenge p, wenn die Concentration in B gleich E und die Länge von A gleich L ist,

$$p = k\Omega \frac{E}{L} t.$$

In etwas anderer vollkommenerer Form ist diese Methode von WROBLEWSKI (6) verwendet worden, der gleich in das Gefäss B eine Salzlösung von bestimmter Concentration brachte.

Ist dann V das Volumen des Cylinders, Ω sein Querschnitt, l seine Länge, C_1 die Concentration vor dem Versuch (Gewicht wasserfreien Salzes in der Volumeneinheit), C_2 die mittlere Concentration im ganzen Cylinder nach dem Versuch, t die Dauer des Versuchs, k die Diffusionsconstante, so ist für nicht zu grosse Zeiten

$$k = \frac{C_2\pi}{4}\left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right)^2 \frac{1}{t}.$$

Bei einer anderen von SCHUHMEISTER im Anschluss an GRAHAM (1 c) angegebenen Methode werden in zwei möglichst gut aufeinander geschliffene, durchbohrte Glasplatten zwei möglichst genau cylindrische Glasröhren eingekittet, die so verschoben werden können, dass sie genau über einander stehen. Vor dem Versuch werden sie mit den zu untersuchenden Lösungen gefüllt, die eine der Röhren hat ihr verschlossenes Ende oben, die andere unten. Beim Beginn

des Versuches werden sie über einander geschoben, dann nach einer bestimmten Zeit t wieder von einander entfernt und die durch die Grenzschicht getretene Salzmenge A ermittelt. Sind C und c die Concentrationen zu Beginn des Versuches, k die Diffusionsconstante, so wird

$$A = (C - c)\,\Omega\sqrt{\frac{kt}{\pi}}.$$

Bei einer anderen ebenfalls von SCHUHMEISTER gegebenen Anordnung wird die obere Röhre fortgelassen und um die obere Glasplatte ein kleiner, viereckiger Kasten aus vertikalen Glasplatten gekittet, durch den ein langsamer Wasserstrom fliesst. Haben die Grössen A, C, c, t, k dieselbe Bedeutung wie oben, so ist

$$A = 2c\,\Omega\sqrt{\frac{kt}{\pi}}.$$

Eine der zweiten Methode von SCHUHMEISTER im Princip analoge, die indess nur relative Werthe giebt, aber ein recht schnelles Arbeiten gestattet, ist von LONG (7) angegeben und später von LENZ (8) benutzt worden.

(Ch. 98.)

Die Fig. 98 giebt den Apparat wieder.

A ist ein Becherglas, das mit der zu untersuchenden Salzlösung gefüllt wird; durch das Rohr b, c, d, e strömt Wasser, welches in b durch eine MARIOTTE'sche Flasche einträufelt und bei e ausfliesst. Die aus e ausfliessende Flüssigkeit, die aus der in i enthaltenen Salzlösung durch Diffusion Salz aufgenommen hat, wird auf ihren Salzgehalt untersucht.

Die Strömung darf nicht zu schnell stattfinden, es darf kein Ueberdruck vorhanden sein und es dürfen die Messungen erst eine geraume Zeit nach in Gangsetzen des Apparates beginnen, da Anfangs noch ein direktes Mitreissen der Flüssigkeit eintritt. Weiter dürfen die Concentrationen nicht zu gross sein, da sonst in Folge des höheren specifischen Gewichtes die concentrirte Salzlösung bis etwa zur Fläche kz hinaufgedrängt wird. Verwendet werden Lösungen, die $\frac{1}{4}$ bis 2 Aeq. Salz in Grammen in 1 Liter Flüssigkeit enthalten.

Aus den LONG'schen Zahlen, die angeben, wie viel Gramm (x) am Tage diffundiren, wenn die Lösung 1 Aeq. desselben in Liter enthält und die im Grossen und Ganzen mit den GRAHAM'schen übereinstimmen, lässt sich ermitteln, wie gross die relative Anzahl von Molekülen ist, die in einem Tage von den verschiedenen Salzen diffundiren. Man braucht dazu nur x durch das Molekulargewicht zu dividiren.

Die GRAHAM'schen Werthe lassen sich einfach nach den theoretischen Formeln mit den LONG'schen vergleichbar machen, wenn man die relativen Dimensionen ihrer beiderseitigen Apparate beachtet und annimmt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der Concentration ist.

Auf wesentlich anderen Principien als die bisher besprochenen Methoden beruhen zwei von F. WEBER (9) vorgeschlagene. Er benutzt die Erscheinung, dass zwischen zwei in zwei verschieden concentrirten Zinkvitriollösungen getauchten, amalgamirten Zinkplatten eine elektromotorische Kraft auftritt, deren Stärke proportional der Differenz der Concentrationen an den beiden Electroden ist. Bei seiner ersten Methode schichtet WEBER auf eine am Boden eines cylindrischen Gefässes befindliche, horizontale Zinkplatte eine Schicht einer concentrirten Zinksulfatlösung, auf diese dann eine verdünntere Lösung, und legt endlich auf letztere eine zweite amalgamirte Zinkplatte. Er bestimmt dann von Zeit zu Zeit die elektromotorischen Kräfte und aus diesen die Concentration und deren Aenderung, woraus sich dann die Diffusionsconstante ergiebt. Diese Versuche nehmen sehr lange Zeit in Anspruch, da die Zinkplatten ziemlich weit von einander abstehen müssen. Bei der zweiten Methode bringt daher WEBER zwischen zwei, um etwa 0·5 Centim. von einander abstehende Zinkplatten zunächst eine Lösung von Zinksulfat und leitet dann durch dieselbe einen galvanischen Strom. In Folge der Wanderung der Jonen wird die Lösung an der einen Electrode concentrirter, an der anderen aber verdünnter. Ein Gleichgewichtszustand stellt sich sehr bald dadurch her, dass der Strom ebenso viel Salz in der Zeiteinheit in dem einen Sinne hindurchführt, wie die Diffusion im entgegengesetzten. Die Vertheilung des Salzes lässt sich leicht berechnen. Unterbricht man dann den Strom und beobachtet den Verlauf der elektromotorischen Kraft, so kann aus dem vorher bestimmten Anfangszustand und demselben die Diffusionsconstante ermittelt werden.

Resultate.*)

Einfluss von Concentration und Temperatur.

Wie wenig übereinstimmende Werthe bisher noch im Ganzen für die Diffusionsconstanten gefunden worden sind, ergiebt die folgende Zusammenstellung der Werthe $m = k\,10^7 \cdot \frac{cm^2}{sec}$ für Chlornatriumlösung bei t°:

	t°	m
GRAHAM (1)	5	88
„	9	105
FICK (2)	—	116
„ (2a)	15	108
„ (2b)	20	131
JOHANNISGANZ (3)	14	53
SCHUHMEISTER (4)	10	97.

1) Berechnet von STEFAN, Wien. Ber. 79, pag. 104. 1879; Beibl. 4, pag. 337. 2) FICK, POGG. Ann. 94, pag. 69 u. ff. 1855. 2a) Ist berechnet von MAXWELL, Encycl.-Brit., 9. Aufl., Ber. 7, pag. 217, u. Sir W. THOMSON, Ber. 11, pag. 586; b) und c) von STEFAN, Wien. Ber. 78, pag. 24. 1878. 3) WIED. Ann. 2, pag. 24. 1877. 4) Für 10% Lösung, Wien. Ber. 79, pag. 625. 1879.

Ueber die Diffusion von zwei möglichst wenig von einander verschiedenen Flüssigkeiten in einander hat S. v. WROBLEWSKI (9a) Versuche angestellt, indem er Wasser mit einer Spur Nigrosin färbte und die Diffusion desselben gegen reines Wasser auf photometrischem Wege untersuchte.

Für die Diffusionsconstante ergaben sich Werthe zwischen $m = 81 \times 10^8$ und $m = 40 \times 10^8$.

Es wäre nicht unmöglich, dass man hier bei der so sehr geringen Menge färbender Substanz die Diffusion von Wasser in Wasser vor sich hat oder doch wenigstens eine Grösse derselben Ordnung.

Es entspricht dies der Diffusion eines Körpers in sich selbst. Dieser Vorgang kann so gedacht werden, dass ursprünglich die Flüssigkeit oder das Gas durch eine Wand in zwei Theile geschieden ist, diese dann entfernt wird, und man bestimmt, wie schnell die Moleküle, die sich ursprünglich auf der einen Seite befinden, zwischen diejenigen auf der andern eindringen.

Hier kann natürlich nur die Molekularbewegung als solche eine Rolle spielen, nicht aber die Molekularkräfte zwischen heterogenen Bestandtheilen (s. w. u.).

Auch bei der Diffusion einer Salzlösung kann man annehmen, dass nicht allein die Salzmoleküle, sondern auch die Wassermoleküle sich bewegen.

Ueber die Abhängigkeit der Diffusionscoefficienten von der Concentration liegen Versuche

*) 9a) S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 13, pag. 606. 1881. 9b) S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 13, pag. 612. 1881. 10) SCHUHMEISTER, Wien. Ber. 79, pag. 603. 1879; Beibl. 3, pag. 682. 10a) LONG, WIED. Ann. 9, pag. 613. 1880. 11) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 13, pag. 612. 1881. 12) SCHEFFER, Chem. Ber. 16, pag. 1916. 1883; Beibl. 8, pag. 22. 13) SIMMLER u. WILD, POGG. Ann. 14) FICK, POGG. Ann. 94, pag. 73. 1855. 15) LENZ, Mém. de St. Petersb. [7] 30, 1882; Beibl. 7, pag. 399. 16) GRAHAM, Phil. Trans. 1850, pag. 705. 17) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 13, pag. 613. 1881. 18) R. SACHSE, Chem. Centralblatt 1874, pag. 239. 19) F. GUTHRIE, Phil. Mag. [5] 16, pag. 321. 1883; Beibl. 8, pag. 465. 20) Vergl. STEFAN, Wien. Ber. 79 [2], 23. Juni 1879, pag. 437 u. ff. 21) J. STEFAN, Wien. Ber. 79 (2. Abthlg.), Januarheft, Sep., pag. 46. 22) SORET, Arch. d. Gen. [3] 2, pag. 48. 1879; Beibl. 3, pag. 680. 23) C. LUDWIG, Ber. d. Wien. Akad 20, pag. 539. 1856. 24) HORSTMANN, Verh. d. naturhist. Ver. zu Heidelberg [2] 2. 1879; Beibl. 4, pag. 172. 25) E. J. MILLS, Chem. News 41, pag. 40. 1880; Beibl. 4, pag. 256. 26) E. LECHER, Wien. Ber. 82. Juni 1880; Beibl. 4, pag. 763. 27) MAXWELL, Theory of heat, deutsch v. AUERBACH, pag. 268. 1871. 28) Vergl. auch S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 13, pag. 606. 1881. 29) BEUDANT, Ann. Chim. Phys. 8, pag. 15. 1818. 30) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys. 11, pag. 305. 1819. 31) BISCHOF, Lehrbuch d. Chem. u. phys. Geol. II, pag. 1712, u. I, pag. 212. 1853. 32) DEBUS, LIEB. Ann. 85, pag. 130. 1853. 33) LIEBEN, LIEB. Ann. 101, pag. 78. 1857. 34) LIEBEN, LIEB. Ann. 101, pag. 84. 1857.

von S. v. WROBLEWSKI (9b) vor. Derselbe hat bei Kochsalzlösungen bei 8·5° und 6·5stündiger Versuchsdauer den Diffusionscoefficienten $m = k \times 10^8 \frac{cm^2}{sec}$ gefunden bei

$p = 0·265$ g, $m = 768$, $p = 5·850$ g, $m = 808$, $p = 17·695$ g, $m = 889$.

p bezieht sich auf Gewichtstheile Salz in 100 Thln. Lösung. Der Diffusionscoefficient nimmt also mit steigender Concentration innerhalb der Versuchsgrenzen proportional der Concentration ab.

Die von SCHUHMEISTER (10) in absolutem Maasse gegebenen Werthe des Diffusionscoefficienten (a), bezogen auf Gramm, Centimeter und Tag bei 10°, enthält die folgende Tabelle, b giebt die Concentration.

	a	b	a	b		a	b	a	b		a	b	a	b
KCl	1·10	0·1	1·27	0·3	KBr	1·13	0·1	1·24	0·3	KJ	1·12	0·1	1·25	0·3
NaCl	0·84	0·1	0·92	0·3	NaBr	—	—	0·86	0·3	NaJ	0·8	0·15	0·9	0·3
LiCl	0·7	0·14	—	—	LiBr	—	—	0·8	0·2	LiJ	0·8	0·17	—	—

	a	b		a	b		a	b
KNO_3	0·8	0·15	K_2CO_3	0·6	0·2	K_2SO_4	0·75	0·13
$NaNO_3$	0·6	0·6	Na_2CO_3	0·39	0·5	Na_2SO_4	0·66	0·10

	a	b		a	b		a	b
$CuCl_2$	0·43	0·1	$CoCl_2$	0·46	0·1	$CuCl_2$	0·68	0·1
$CuSO_4$	0·21	0·1	$ZnSO_4$	0·20	0·1	$MgSO_4$	0·28	0·1

Die SCHUHMEISTER'schen Messungen der Diffusion sind indess dadurch (11) fehlerhaft, dass einmal während eines jeden Versuches die Temperatur um 2—3° schwankte und dadurch unsicher, dass der Salzgehalt aus dem specifischen Gewicht bestimmt wurde, welches sich damit viel langsamer ändert als die Diffusionsconstante.

Die von LONG erhaltenen Werthe giebt die folgende Tabelle, sie stimmen mit denen von SCHUHMEISTER überein, sobald man nur beachtet, dass, um die SCHUHMEISTER'schen Zahlen mit den LONG'schen zu vergleichen, man die Diffusionscoefficienten, die den gleichen Concentrationen entsprechen, mit dem Molekulargewicht multipliciren muss, da die LONG'schen sich nicht darauf beziehen, dass die Differenz der Concentration = 1, sondern dass die Differenz der Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle gleich 1 ist. Um dann aber die Zahl der Moleküle, die in die Zeiteinheit übergehen, zu erhalten, muss durch das Molekulargewicht dividirt werden, so dass die Zahlen der obigen Tabelle unmittelbar der Reihenfolge nach, wenn auch nicht nach dem absolutem Werthe, denen in der von LONG gegebenen Tabelle zur Seite gestellt werden können.

KCl	803	$CaCl_2$	429	KJ	823	SrN_2O_6	552	HCl	989
NH_4Cl	689	$MgCl_2$	392	NaJ	672	$(NH_4)_2SO_4$	724	HBr	965
NaCl	600	$CoCl_2$	306	NH_4NO_3	680	Na_2SO_4	678	HJ	994
LiCl	541	$NiCl_2$	304	KNO_3	607	$MgSO_4$	348	HNO_3	977
KCy	767	KBr	811	$NaNO_3$	524	$ZnSO_4$	332		
$BaCl_2$	450	NH_4Br	629	$LiNO_3$	512	$CuSO_4$	316		
$SrCl_2$	432	NaBr	509	BaN_2O_6	656	$MnSO_4$	298		

F. WEBER fand nach der ersten Methode (s. pag. 288), wenn die beiden übereinander geschichteten Lösungen von Zinksulfat 0·3182 und 0·1520 Grm. wasserfreien Salzes im Cubikcentimer Lösung enthielten, bei $t = 9·5°$.

$$k = 0·1849 (cm^2 \text{Tag}^{-1}).$$

Nach der zweiten bei einer Lösung von der Concentration 0·3120 bei $t = 1·20°$, $k = 0·1252$, $t = 18·55°$, $k = 0·2421$, $t = 44·7°$, $k = 0·4141$.

Mit der Concentration nimmt die Diffusion beim Zinksulfat, wenn auch nur sehr wenig, ab. Als nach der zweiten Methode zwischen die Platten Lösungen von den Concentrationen 0·214 und 0·318 gebracht wurden, fanden sich resp. für $t = 17·9°$, $k = 0·2403$, $t = 18·0°$, $k = 0·2289$.

Die folgenden Werthe hat J. D. R. SCHEFFER (12) nach der Methode von SIMMLER und WILD (13) gefunden. Bei der Salzsäure bedeutet x die Zahl der Moleküle H_2O, auf 1 Mol. HCl.

	Chlornatrium							Natriumnitrat		NH_4Cl	Natriumformiat	
t	7	6	8	5½	5½	5½	5½	2½	2½	17·5	8	4½
p	3·22	3	26·02	5·45	6·1	12·53	26·3	10·35	49·09	4·66	2·47	5·56
k	0·768	0·754	0·824	0·756	0·756	0·727	0·732	0·622	0·565	3·17	0·68	0·733

	Natriumacetat	Sulfobenzols. Natrium	$Na_2S_2O_3$		$AgNO_3$			Essigsäure		Oxalsäure
t	14	14½	10½	10½	7½	7½	7½	8	14·5	7½
p	2·75—13·1	5·16	5·6	26·88	4·96	35·97	68·58	8 ca.	8 ca.	4 ca.
k	0·63—0·75	6·73	0·635	0·543	0·899	0·774	0·649	0·66	0·81	0·70

	Weinsäure u. Traubens.	Bernsteins.	Citronens.	Mannit	Chloralhydrat	Harnstoff
t	5	15	9	10	9	7½
p	5 ca.	5 ca.	7 ca.	4·42	5·8	3·3
k	0·38	0·55	0·42	0·38	0·52	0·807

	Salzsäure					
t	8·5	8·5	3·5	3·5	0°	0°
x	7·5	22	8	44	14	22
k	2·45	2·08	2·01	1·622	1·633	1·35

Aus den GRAHAM'schen Beobachtungen für die Temperatur *t* und 10proc. Lösungen hat STEFAN folgende Diffusionscoefficienten *k* in absolutem Maass (Centimeter, Tag und Gramm) berechnet:

	t	*k*		*t*	*k*		*t*	*k*
Caramel	10°	0·047	Salzsäure	5°	1·742	Gummi arabicum	10°	0·130
Albumin	13°	0·063	Gerbsäure	10°	0·101	Magnesiumsulfat	10°	0·354
Rohrzucker	9°	0·312						

Für die Beobachtungen von VOIT an Rohrzucker lassen sich nach STEFAN keine sicheren Werthe finden, aus denen von HOPPE-SEYLER ergiebt sich für Rohrzucker $k = 0·42$. Für Kochsalz geben die Versuche von JOHANNISGANZ fehlerhafte Resultate.

Bei der Diffusion von 10proc. Lösungen in Alkohol lieferten

Jod $k = 0·533$, Kaliumacetat $k = 0·380$, Harz $k = 0·186$.

Für die Diffusion von alkoholischen Lösungen liegen auch Versuche von LENZ (15) vor, der die Methode von LONG benutzte.

LENZ fand, wenn er den Diffusionscoefficienten *k* von einer rein wässrigen Lösung, die $\frac{1}{4}K_2J_2$ im Liter enthielt, gleich 100 setzte und *v* die Stärke des verwandten Alkohols in Volumprocenten bis 12·5⁰ bedeutet, die folgenden Werthe für die Diffusionscoefficienten.

v	$\frac{1}{2}K_2J_2$	$\frac{1}{4}K_2J_2$	$\frac{1}{8}K_2J_2$	$\frac{1}{16}K_2J_2$	$\frac{1}{32}K_2J_2$	$\frac{1}{4}Na_2J_2$	$\frac{1}{2}K_2CrO_4$	$\frac{1}{2}CdJ_2$	$\frac{1}{4}CdJ_2$
0	195	100	51	27	13	82	—	84	44
27·9	—	50	25	—	—	38	64	40	19
51·0	—	38	19	11	—	—	—	37	17
74·7	—	29	15	8	—	27	—	39	17

Eine Lösung von ¼ Mol. K_2J_2 in 8 Litern Alkohol (73 %) mit 15 Cbcm. Petroleumnaphta hatte bei 18⁰ die Diffusionsgeschwindigkeiten 3·1, eine äquivalente wässrige Lösung 12·2.

Nimmt man an, dass Jodkalium KJ ist, so ergiebt sich die Diffusionsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen, vorausgesetzt, dass die Moleküle in einzelnen Schichten geordnet sind und dass 1 Cbcm. Luft $21·10^{18}$ Moleküle im C.-G.-S.-System enthält:

Für Lösung von	½ Mol.	¼ Mol.	⅛ Mol.	$\frac{1}{16}$ Mol.	$\frac{1}{32}$ Mol.	
Diffusion	$2820·10^{12}$	$1427·10^{12}$	$730·10^{12}$	$383·10^{12}$	$183·10^{12}$	Mol.
Abstand der Moleküle	$1·62·10^{-7}$	$2·04·10^{-7}$	$2·59·10^{-7}$	$3·22·10^{-7}$	$4·05·10^{-7}$	„
Zahl der Schichten .	472	376	288	230	179	
Geschwindigkeit . . .	$7·64·10^{-5}$	$7·67·10^{-5}$	$7·60·10^{-5}$	$7·41·10^{-5}$	$7·26·10^{-5}$	„

GRAHAM hat noch folgende Verbindungen untersucht: HNO_3, $C_2H_4O_2$, H_2SO_3, NH_3, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $AgNO_3$, $NaNO_3$, NaCl, KCl.

Aus den sämmtlichen Zahlen der obigen Tabellen folgt: Für die Salzsäure findet SCHEFFER (ebenso auch GRAHAM) eine bestimmte starke Zunahme von *k* mit der Concentration, für Kochsalz ist der Einfluss der Concentration höchst gering (auch bei GRAHAM), während SCHUHMEISTER

den Schluss zieht, dass mit steigender Concentration auch hier k wächst. Bei Silbernitrat und Natriumhyposulfit ist dagegen der Einfluss der Concentration grösser, und zwar gehört nach SCHEFFER (auch nach GRAHAM, und für Zinksulfat auch nach WEBER) zur grösseren Concentration ein kleinerer Werth von k. Die einzige Substanz, für welche k mit der Concentration sicher bedeutend wächst, dürfte nach SCHEFFER bis jetzt Salzsäure sein, vielleicht auch nach GRAHAM die Schwefelsäure. Die Aenderungen von k mit der Concentration sind nach SCHEFFER wahrscheinlich in molekularen Wirkungen zu suchen (Zerfallen der Molekülaggregate beim Verdünnen der Lösungen in kleinere Molekülgruppen durch grössere Massen des Lösungsmittels). Jedenfalls sind die Untersuchungen durchaus noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Anknüpfend an frühere Beobachtungen sowie an seine eigenen stellt S. v. WROBLEWSKI (17) folgende Sätze auf:

1. Der numerische Werth der Diffusionsconstante bei derselben Temperatur und Anfangsconcentration hängt von der Dauer des Versuchs ab. (Es ändert sich eben während der Diffusion von Stelle zu Stelle die Concentration.)

2. Ein stationärer Zustand, bei dem die Concentrationen in der Flüssigkeit von unten nach oben nach dem Gesetz der geraden Linie abnehmen, ist nicht möglich. Daher kann die Methode von FICK keine richtigen Resultate ergeben.

Die Diffusion muss darnach zwischen zwei weit von einander liegenden Grenzwerthen variiren.

Der eine entspricht dem Versuch mit einer vollständig gesättigten Lösung und verschwindend kurzer Dauer, der zweite entspricht einem Versuche mit einer Lösung, deren Salzgehalt sich der Null nähert.

Mit steigender Temperatur wächst der Diffusionscoefficient, dies zeigen z. B. die Beobachtungen von FICK (14).

Für Chlornatrium ist $k = 0{\cdot}63(1 + 0{\cdot}0429\,t)$.

Nach SCHUHMEISTER wächst der Diffusionscoefficient k und zwar für 1° bei KCl etwa um 0·02, für $NaCl$ um 0·027, für KJ um 0·03.

DE HEEN (Bull. Acad. Belg. [3] 8, pag. 219. 1884) fand folgende Diffusionscoefficienten (bezogen auf Tag, Gramm und Centimeter), zwischen 15 und 60° ca. und Procentgehalten zwischen 2 bis 3 (die Zahlen von DE HEEN sind von mir umgerechnet):

$MgSO_4$ $0{\cdot}210\,(1 + 0{\cdot}0408\,t)$, Na_2HPO_4 $0{\cdot}431^{*}\,(1 + 0{\cdot}0557\,t)$,
KNO_3 $0{\cdot}631\,(1 + 0{\cdot}0535\,t)$, K_2CO_3 $0{\cdot}334\,(1 + 0{\cdot}0541\,t)$.
$NaCl$ $0{\cdot}644\,(1 + 0{\cdot}0447\,t)$,

Mit zunehmender Temperatur nimmt der Diffusionscoefficient nahezu derselben proportional ab und zwar für alle Salze in gleicher Weise, daraus schliesst DE HEEN, dass das Lösungsmittel allein eine hervorragende Rolle spielt. DE HEEN macht noch darauf aufmerksam, dass der Temperaturcoefficient der Diffusion sehr nahe mit demjenigen für die Aenderung des Leitungsvermögens C zusammenfällt; für dieses gilt nach BOUTY die Gleichung:

$$C_t = C_0(1 + 0{\cdot}0369\,t).$$

Für das Zinksulfat ist zwischen 0° und 45° (H. F. WEBER, WIED. Ann. 7, pag. 549. 1879) $k = 0{\cdot}1187(1 + 0{\cdot}0557\,t)$.

Wie die Salze aus Salzlösungen in Wasser diffundiren, so diffundirt auch das Metall aus Quecksilberlegirungen in Quecksilber, wie GUTHRIE (19) dadurch nachgewiesen hat, dass er in eine 1' lange und 1'' weite Bürette Quecksilber und darauf die Amalgame (Natrium und Kalium) und Metalle (Zn, Pb, Sn) brachte. Nach Verlauf von 14 Tagen bei den Amalgamen, von einem Monat bei den Metallen liess er dann unten aus der Bürette das Quecksilber ab und bestimmte den Procentgehalt an Metall.

Das Zink scheint wesentlich langsamer aus einem gesättigten Amalgam zu diffundiren als Blei und Zinn; Versuche, den Diffusionscoefficienten zu berechnen, hat F. GUTHRIE nicht gemacht.

Hängt man (HENRY, Biblioth. universelle [3] 29, pag. 175; POGG. Ann. 52, pag. 1841) einen heberartig umgebogenen Bleistab mit seinem einen Ende in Quecksilber, so fliesst aus dem andern Ende nach einiger Zeit Quecksilber ab. Neben der Diffusion müssen hier auch Capillaritätswirkungen eine Rolle spielen, denn in gehämmertem und dadurch gehärtetem Blei findet die Bewegung viel langsamer statt. Ferner findet die Durchdringung viel leichter in der Richtung der Blättchen als senkrecht dazu statt.

Bei der Diffusion von Salzgemischen (20) wird meist die Diffusionsgeschwindigkeit verändert und zwar verlangsamt für das schon an sich langsamer diffundirende Salz, beschleunigt für das schon für sich schneller diffundirende, so dass also der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten verstärkt wird und das Verhältniss der Mengen der beiden Salze in verschiedenen Schichten ein anderes wird. Dies Verhalten kann man benützen, um die Constitution von Salzlösungen zu erruiren. Aus derartigen Versuchen hat man z. B. geschlossen, dass die Alaune, die Doppelsulfate von Kalium und Zink etc. in der Lösung dissociirt seien, da bei der Diffusion die Zusammensetzung der Lösung sich ändert. Ebenso verhält sich Aluminiumacetat und -chlorid, ferner trennt sich bei der Diffusion von Kaliumdisulfat die Säure von dem neutralen Salz. Um eine derartige Trennung hervorzurufen, würde aber schon eine ganz schwache partielle Zersetzung des Salzes genügen, da, wenn ein Theil des einen dissociirten Bestandtheiles durch die Diffusion entfernt wird, die Zersetzung nach bekannten Gesetzen weiter fortschreiten muss.

Natürlich kann so die Diffusion auch dazu dienen, um etwa auftretende Doppelzersetzungen bei zwei gemischten Salzen aufzufinden, wenn sie sich auch nicht zu messenden Versuchen eignet.

Da die bei der anhaltenden Diffusion immer weiter um sich greifende Dissociation einen Verbrauch an Wärme nach sich zieht, die der umgebenden Flüssigkeit entzogen wird, so kühlt sich diese ab, wie DEVILLE gezeigt hat.

Lässt man ein Gemisch von Kalkwasser und Kaliumsalz in Kalkwasser diffundiren, so enthält das Diffusionsprodukt freies Kali, es ist dies eine Folge des BERTHOLLET'schen Satzes der Massenwirkung.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung. Unterschied zwischen Colloiden und Krystalloiden.

Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle bilden eine Reihe, in der NH_4 zwischen K und Na steht. Die Halogenverbindungen desselben Alkalimetalles besitzen nahezu die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit. Dasselbe ist bei den Chloriden von Ba, Sr, Ca und Mg der Fall.

Meist, aber nicht immer, zeigen isomorphe Salze gleiche Diffusionscoefficienten. Damit dies eintritt, ist nach R. SACHSE (18) noch nöthig, dass die Salze auch gleiche Molekularvolumina besitzen. Aber ebenso genügt nicht ein gleiches Molekularvolumen, um eine gleiche Diffusionsgeschwindigkeit zu erzeugen, sondern die Salze müssen auch isomorph sein, wie eine Vergleichung von $NaNO_3$ und KCl zeigt.

Manchmal finden sich Beziehungen zwischen den Molekularvolumen, den Lösungswärmen, dem electrischen Leitungsvermögen, den Ueberführungszahlen und den Diffusionsgeschwindigkeiten. Salze mit grossem Molekulargewicht und -volumen scheinen am leichtesten zu diffundiren, unter den wasserfreien Salzen haben diejenigen, welche bei der Lösung die grösste Wärmemenge absorbiren oder deren Moleküle in Folge der geleisteten Arbeit in den Zustand der feinsten Zertheilung gelangen, auch die grösste Diffusionsgeschwindigkeit (J. H. LONG, WIED. Ann. 9, pag. 632. 1880).

Einen grossen Unterschied der Diffusioncoefficienten zeigen Colloid- und Krystalloidsubstanzen (s. pag. 290), wie z. B. GRAHAM dadurch nachwies, dass eine mit Caramel gefärbte Gelosegallerte in Berührung mit anderer Gallerte während 8 Tagen fast unverändert blieb, während bei einem Parallelversuch mit Kaliumchromat dieses sich durch die ganze Masse verbreitete.

Colloidsubstanzen diffundiren auch nicht in einander. Bringt man eine salzhaltige Lösung von Gummi in Wasser in Berührung mit einer festen Gallerte alkoholhaltiger Gelatine, so diffundirt wohl Salz und Wasser in die Gelatine, Alkohol in den Gummi, aber es entsteht keine Mischung von Gelatine und Gummi.

Ganz analoge Verhältnisse, wie wenn Salzlösungen gegen Wasser diffundiren, treten auch ein, wenn man Salzlösungen in Colloidsubstanzen diffundiren lässt. GRAHAM liess z. B. eine 10proc. Kochsalzlösung in Gelosegallerte diffundiren und bestimmte die Vertheilung des Salzes nach 8 Tagen in den verschiedenen Schichten derselben. Dieselbe entspricht nach STEFAN (21) vollkommen der aus der Theorie abgeleiteten.

Der Diffusionscoefficient selbst wird 0·776 (Gramm, Centimeter, Tag), er entspricht also der Grössenordnung nach vollkommen dem bei Wasser gefundenen Werth.

Ferner ergeben sich für die Zeit, die nöthig ist, um eine über der betreffenden Substanz lagernde Wasserschicht auf einen gleichen Concentrationsgrad zu bringen, folgende relative Werthe:

Krystalloide: Chlornatrium 2·33, Zucker 7, Schwefels. Magnesia 7.
Colloide: Eiweiss 49, Caramel 98.

Eine Reihe hübscher hierher gehöriger Vorlesungsversuche hat ganz neuerdings H. DE VRIES (Maandblad voor Natuurwet. 11, pag. 108. 1884; Beibl. 9, pag. 160) angegeben.

Mit der Diffusion zusammenhängende Phänomene.

1. Bringt man die beiden Enden einer mit einer Salzlösung gefüllten Röhre auf verschiedene Temperaturen, so zeigen nach einiger Zeit das obere und untere Ende Concentrationsdifferenzen, wie zuerst C. LUDWIG (23) an Natriumsulfat gezeigt hat, indem er den einen Schenkel eines mit der Biegung nach oben gerichteten, mit Natriumsulfatlösung gefüllten U-Rohres in Eis, den andern in siedendes Wasser tauchte.

CH. SORET (22) hat dies später genauer untersucht. Er findet, dass bei allen untersuchten Salzen, KNO_3, NaCl, KCl, LiCl, die Concentration des erwärmten Theiles zunimmt, die des kalten abnimmt. Der Unterschied zwischen beiden Concentrationen wächst mit der ursprünglichen Concentration, und zwar bei KCl und NaCl proportional derselben; bei den Alkalichloriden wächst er ferner bei gleicher Concentration mit dem Molekulargewicht.

HORSTMANN (24) erklärt die Erscheinung in der Weise, dass bei den verschiedenen Temperaturen mehr oder weniger Wasser enthaltende Hydrate in verschiedenen Mengen in dem Wasser vorhanden sind und diese verschiedene Diffusionscoefficienten besitzen. Ist dies der Fall, so muss in der obigen Weise auch erkannt werden können, ob ein Salz in Säure und Basis dissociirt oder ein Doppelsalz in seine beiden Componenten zerfällt, indem die Zusammensetzung in den beiden Theilen der Röhre sich ändert.

2. Auf Diffusionsvorgängen beruht die von E. J. MILLS (25) beobachtete sogen. chemische Repulsion. E. J. MILLS brachte (26) zwischen zwei Glasplatten, von denen die obere an zwei Stellen durchbohrt war, Chlorbariumlösung und tröpfelte in die Oeffnungen etwas Schwefelsäure. Um diese bildeten sich weisse, allmählich fortschreitende Kreise von niedergeschlagenem Bariumsulfat, die sich indess nicht berührten, sondern durch einen schmalen, hellen Raum getrennt waren. Die Chlorbariumlösung diffundirt aus den von den Löchern entfernten Theilen in die um diese gelagerten, da aus ihnen das Chlorbarium durch den Niederschlag entfernt ist, da durch entsteht ein von Chlorbarium freier Raum, in dem dann natürlich die hineindiffundirende Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr erzeugen kann. Dazu kommt noch die Contraction der Lösung bei der Bildung des Niederschlags.

Besonders schön zeigen sich die Phänomene, wenn man das Chlorbarium durch Eisenchlorid und die Schwefelsäure durch eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz ersetzt.

3. Die Beschleunigung der Mischung zweier Flüssigkeiten durch Umrühren hat darin ihren Grund, dass die Fläche, in der die Diffusion zwischen ihnen vor sich geht, vergrössert wird und mannigfach gewundene Gestalten annimmt; von wesentlichem Einfluss ist auch noch, dass die Zeit, die zur Diffusion erfordert wird, sich proportional mit dem Quadrat der Strecke ändert, durch die sie hindurchgehen muss. Dass aber selbst beim Umrühren eine Mischung nicht momentan eintritt, sieht man an den auftretenden Schlieren (27).

4. Die von BEUDANT (29), GAY-LUSSAC (30), BISCHOF (31), DEBUS (32) in verschiedenem Sinne beantwortete Frage, ob sich allein in Folge der Schwere aus einer Salzlösung die Salzmoleküle nach dem Boden bewegen, also dort eine concentrirtere Lösung entsteht, hat LIEBEN (33) definitiv dahin gelöst, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass eine homogene Salzlösung auch homogen bleibt, ebenso zeigen neuere Versuche von DE VRIES über die Diffusion von Salzen in Gallerte, dass die Schwere ohne Einfluss auf den Diffusionsvorgang ist.

Enthält eine Flüssigkeit ein Gas absorbirt, so könnte es wahrscheinlich erscheinen, als ob in den tieferen Schichten derselben in Folge des dort vorhandenen Druckes auch grössere Gasmengen vorhanden sein müssten, als in den oberen. Versuche von BUNSEN und LIEBEN (34) an Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure haben aber gezeigt, dass dies nicht der Fall ist.

Theorie der Diffusion.

Während die Diffusionsvorgänge bei Gasen sich relativ leicht theoretisch verfolgen lassen, ist dies bei den Flüssigkeiten nicht der Fall. Bei ersteren sind dieselben allein durch die inneren Bewegungen bedingt, aber nicht durch die zwischen den einzelnen Molekülen wirkenden Kräfte.

Schichtet man aber über eine concentrirte Salzlösung eine verdünntere, so treten zwei Phänomene ein. 1. In Folge der Molekularbewegung treten aus der concentrirten Salzlösung mehr Salzmoleküle aus in die verdünntere, als aus dieser in die concentrirte, und aus der verdünnteren Salzlösung mehr Wassermoleküle in die concentrirte als umgekehrt. 2. Durch die zwischen den Wasser- und Salzmolekülen auftretenden chemischen Kräfte werden analoge Bewegungen hervorgerufen.

Beide Ursachen der Bewegungen werden im Allgemeinen nahezu proportional dem Salzüberschuss in der einen Schicht über den in der benachbarten wachsen. Die letztere wird aber bei concentrirten Lösungen meist schneller als die Proportionalität zunehmen, da in verdünnten Lösungen bereits ein weit grösserer Procentgehalt der vorhandenen Salzmoleküle mit Wasser gesättigt ist, als bei concentrirten. Damit steht im Einklang die meistens beobachtete Zunahme von k mit der Concentration (28). Neben diesen die Bewegungen bedingenden Kräften treten aber auch Widerstände gegen dieselben auf und zwar in Folge der Reibung von Salz- an Salz-, von Wasser- an Wasser-, und von Salz- an Wassermolekülen, und diese Reibung kann mit Zunahme der Concentration abnehmen. Unmittelbar aus den Reibungscoefficienten von Flüssigkeiten auf die hier auftretenden Reibungen zu schliessen, ist nicht thunlich, doch wissen wir von jenen, dass in der That solche Abnahme der Reibung eintreten kann.

Haben wir verschiedene Körper, die etwa alle in Wasser diffundiren, so hängt die relative Diffusionsgeschwindigkeit von der molekularen Geschwindigkeit und der mittleren Weglänge derselben ab. So dürfte die langsame Diffusion der Colloidsubstanzen wesentlich ihren Grund in der Grösse der Moleküle haben; indem dadurch einmal die Geschwindigkeit derselben sehr verkleinert wird, andererseits aber auch die mittlere Weglänge sehr heruntergesetzt wird.

Osmose.*)

Mit den Diffusionsvorgängen hängen nahe zusammen die Erscheinungen der Osmose.

Bringt man in ein vertikales Rohr, dessen unteres Ende mit Blase überbunden

*) 35) DUTROCHET, Mém. sur les végétaux et les animaux 137, T. 1. 36) DEVILLE, Arch. de Gen. 25, pag. 278. 1866. 37) D. HUISINGER, PFLÜG. Arch. 11, pag. 392. 1878; Beibl. 2, pag. 384. 38) F. ULLIK, Chem. Ber. 11, pag. 2124. 1878; Beibl. 3, pag. 322. 39) COSSA-SULLA, applicazione della dialise alle ricerche chimiche legali 1862; O. REVEIL, Arch. gen. de Med. 1862; C. R. 60, pag. 453. 1865; L. GRANDEAU, C. R. 58, pag. 1050. 1864; J. LEFORT, C. R. 68, pag. 1120. 1864; GAULTIER DE CLAUBRY, C. R. 58, pag. 1156. 1864. 40) R. C. WOODCOCK, Chem. News. 45, pag. 79. 1862; Beibl. 6, pag. 642. 41) GUIGNET, C. R. 55, pag. 740. 1862. 41a) W. PFEFFER, Osmotische Untersuchungen; Beibl. 2, pag. 182. 42) J. WIESNER, Z. S. d. allg. österr. Apothekervereins 1879, No. 4 u. 5; Beibl. 3, pag. 467. 43) COHN, Naturf. 9, pag. 315. 1873; D. MONNIER und C. VOGT, J. d'anat. et physiologie 18, pag. 117; Beibl. 6, pag. 642. 44) H. DE VRIES, Arch. néerl. 13, pag. 344. 1878; Beibl. 3, pag. 7. 45) GURROUT, C. R. 75, pag. 1809. 1872. 46) LUDWIG, POGG. Ann. 78, pag. 307. 1849. 47) E. PAYEN, C. R. 63, pag. 533. 1866. 48) LE ROUX, C. R. 63, pag. 917. 1866. 49) F. HINTEREGGER, Chem. Ber. 12, pag. 1619, 1879. Beibl. 4, pag. 257. 50) H. DE VRIES, Verslagen en Med. kon. Akad. d. Wetensch. Amsterdam 19, pag. 314; C. R. 97, pag. 1083. 1883; Beibl. 8, pag. 282; PRINGSHEIM's Jahrb. für wissensch. Botanik 14, pag. 427. 1884. 51) DONDERS und HAMBURGER, Versl. en Med. kon. Akad. d. Wetensch. Amsterdam, 29. Dec. 1883. 52) W. SCHMIDT, POGG. Ann. 99, pag. 367 ff. 1856; POGG. Ann. 99, pag. 361. 1856. 52a) W. SCHMIDT, POGG. Ann 99, pag. 387. 1856. 53) VIERORDT, POGG. Ann. 73, pag. 519. 1848. 54) H. JOLLY, POGG. Ann. 78, pag. 261. 1849. 55) LUDWIG, POGG. Ann. 78, pag. 307. 1869. 56) Vergl. hierzu auch SCHMIDT, POGG. Ann. 99, pag. 11. 1856. 57) SCHMIDT, POGG. Ann. 102, pag. 122. 1857. 58) SCHUMACHER, POGG. Ann. 110, pag. 355. 1860. 59) F. HINTEREGGER, Chem. Ber. 12, pag. 1619. 1879; Beibl. 4, pag. 257. 60) J. HARZER, Archiv für physiol. Heilkunde 1856, pag. 235; BUCHHEIM, Archiv für physiol. Heilkunde 12, pag. 217. 1853. 61) KOSSEL, Z. S. für physiol. Chem. 1879, pag. 207; Beibl. 3, pag. 407. 62) SCHUHMACHER, POGG. Ann. Bd. 110, pag. 365. 1860. 63) BARANETZKY, POGG. Ann. 147, pag. 228. 1872. 64) MAGNUS, POGG. Ann. 10, pag. 157. 1827; N. W. FISCHER, POGG.

ist, die Lösung eines Salzes, etwa von Kupfervitriol und taucht dann das untere Ende in reines Wasser, so tritt durch die Blase hindurch eine Bewegung des Wassers und des Salzes ein. Das Salz geht z. Th. in das umgebende Wasser, während umgekehrt Wasser aus diesem in das Rohr eintritt. Da die Menge des letzteren grösser ist als die des ersteren, so steigt die Flüssigkeit im Rohr.

DUTROCHET (35) hat gezeigt, dass wenn überhaupt zwei heterogene mit einander mischbare Flüssigkeiten durch eine für sie permeable, organische oder anorganische Membran, die sie benetzen, geschieden sind, sie sich nicht nur mit einander mischen, sondern die eine von ihnen in grösserer Menge durch die Membran geht als die andere; daher vergrössert sich das Volumen der einen Flüssigkeit auf Kosten der andern.

Den ganzen Vorgang nennt man Osmose (von ὠσμός, der Antrieb), den stärkeren Strom der Flüssigkeit nach DUTROCHET*) Endosmose, den schwächeren Exosmose.

Nach ihrem Verhalten in Bezug auf den Durchtritt durch Membranen zerfallen die Körper in zwei grosse Gruppen, die Krystalloide und die Colloide, die auch sonst sich wesentlich verschieden verhalten (s. oben). Dabei kann dieselbe chemische Substanz in Modificationen vorkommen, die je einer der beiden Gruppen angehören.

1. Die Krystalloide gehen leicht durch Membranen und haben grosse Diffusionscoefficienten (s. oben).

Zu ihnen gehören die Salze, die meisten organischen und anorganischen Säuren, die Zuckerarten, die Alkohole, die Ester u. s. f.

2. Die Colloide gehen gar nicht oder doch nur sehr schwer durch Membranen und haben kleine Diffusionscoefficienten. Meist erstarren sie zu gallertartigen oder hornartigen Massen.

Zu ihnen gehört der thierische Leim, Kieselsäurehydrat, die Hydrate von Eisenoxyd, Thonerde etc., Stärkemehl, Dextrin, Gummi, Caramel, Gerbsäure, Eiweiss etc.

Der schwierige Durchgang der Colloide durch Membranen dürfte wie ihre langsame Diffusion z. Th. wenigstens von der Grösse der sie aufbauenden Moleküle herrühren, s. w. u.

Dialyse und Eigenschaften der Membranen.

Das verschiedene Verhalten von Colloiden und Krystalloiden wird oft zu einer chemischen Trennung eines Gemisches beider und zur Herstellung der Colloide selbst benutzt. Man bezeichnet den Process mit GRAHAM als Dialyse. Man bringt dazu das Gemisch in einen sogen. Dialysator. Er besteht aus einem flachen Gefäss, dessen Boden von einer colloiden Scheidewand (thierischer Blase, Pergamentpapier etc.) gebildet ist; dasselbe wird in ein grösseres mit reinem stets zu erneuerndem Wasser gefülltes Gefäss eingesenkt. Zwei Abbildungen von Dialysatoren geben die Fig. 99 und 100.

In dem Dialysator sammelt sich das Colloid an, in dem umgebenden Wasser dagegen das Krystalloid.

Einen sehr einfachen Dialysator erhält D'HUIZINGA in folgender Art.

Aus etwa 5 Millim. dicken Hartgummiplatten schneidet man rechteckige Rahmen mit 1 Centim. breiten Rändern aus, auf die man vorher gut durchfeuchtete Pergamentblätter mittelst Chromatleims**) so aufklebt, dass der obere Theil des Rahmens von den Papierblättern unbe-

Ann. 11, pag. 130; MAGNUS, POGG. Ann. 10, pag. 165. 1827. 65) BRÜCKE, POGG. Ann. 58. 1843. 66) LIEBIG, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung. Braunschw. 1878. 67) POISSON, POGG. Ann. 11, pag. 134. 1827. 68) DUTROCHET, POGG. Ann. 11, pag. 141. 1827. 69) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 115, pag. 487. 1862. 70) F. GOPPELSRÖDER, POGG. Ann. 115, pag. 487. 1862. 71) ERN. GUIGNET, C. R. 55, pag. 740. 1862.

*) Die erste Beobachtung über Osmose rührt von NOLLET her.

**) Durch Vermischen der Lösungen von 10 Grm. Gelatine in 50 Grm. Wasser und von 0·5 Grm. Kaliumbichromat in 10 Grm. Wasser.

deckt bleibt, um durch ihn die Flüssigkeiten einzufüllen. Man exponirt dann den Dialysator

(Ch. 99.)

(Ch. 100.)

einige Stunden dem diffusen Tageslicht, damit der Leim unlöslich wird. Durch Füllen mit Wasser wird derselbe auf seine Wasserdichtigkeit geprüft; quillt irgendwo ein Tropfen hervor, so wird die undichte Stelle mit Pergamentpapier und Chromatleim geflickt (37).

Um Membranen zu Messungen über Dialyse zu erhalten, bringt F. ULLIK (38) in eine Glasröhre, die unten mit Filtrirpapier und einer Kautschukplatte bedeckt ist, verdünnte Wasserglaslösung und setzt Salzsäure hinzu, dann entsteht mit der Zeit eine Kieselsäuregallerte, die nach Entfernen der Kautschukplatte die Röhre vollkommen verschliesst. Durch Eintauchen in Wasser kann sie von Kochsalz und Salzsäure vollkommen befreit werden. Durch Anwendung verschieden hoher Schichten der Wasserglaslösung kann man die Schicht verschieden dick erhalten.

Aus Pflanzensäften, sowie den thierischen Säften, gewinnt man durch Dialyse die Alkaloide wie Strychnin, Digitalin (39), Morphin, Brucin. Ebenso kann man die Peptone, die Krystalloide sind, von dem colloiden Pepsin trennen oder aus dem Magensaft etwa vorhandene arsenige Säure isoliren. Handelt es sich um Nachweis von Strychnin in einer Lösung, so braucht man nur Gelatinestücke (40) in dieselbe zu bringen, das Alkaloid tritt ganz in dieselben hinein. In den Zuckerfabriken trennt man durch Dialyse den Zucker von den nicht krystallisirbaren Substanzen.

Eine Reihe von Colloidsubstanzen werden im Speciellen folgendermaassen gewonnen.

Lösliche Kieselsäure erhält man, wenn man 112 Grm. Natriumsilicat löst und mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt (enthaltend 67·2 Grm. HCl) und dialysirt.

Lösliche Thonerde. Man dialysirt eine Lösung von 52 $\frac{0}{0}$ Thonerde in 58 $\frac{0}{0}$ Salzsäure.

Lösliches Eisenoxyd. Man löst Eisenoxyd in einem Ferrisalz einer einbasigen Säure und dialysirt, oder man dialysirt Ferriperacetat; die übrig bleibende Lösung enthält noch 6 $\frac{0}{0}$ Essigsäure auf 94 $\frac{0}{0}$ Eisenoxyd.

Ferrocyankupfer und -Eisen. — Man dialysirt Lösungen von Ferrocyankupfer in Ammoniumacetat und Ferrocyaneisen in Oxalsäure.

Lösliches Chromoxyd. Man dialysirt eine Lösung von Chromoxydhydrat in Salzsäure.

Lösliche Zinnsäure. Zinnoxyd in Zinnchlorür gelöst liefert dialysirt gelatinöse Zinnsäure. Diese, gelöst in sehr verdünnter Kalilauge und dialysirt, liefert lösliche Zinnsäure. Aehnlich erhält man durch Dialyse einer Lösung von Metazinnoxyd in Salzsäure lösliche Metazinnsäure.

Auch lösliche Wolfram- und Titansäure kann man durch Dialyse erhalten.

Eine grosse Zahl colloider Substanzen und deren Herstellung hat GRAHAM beschrieben (Phil. Trans. 1861, pag. 183. LIEB. Ann. 121, pag. 1; 123, pag. 90. 1862).

Die Membranen, durch welche die Osmose vor sich geht, lassen sich selbst in zwei Gruppen theilen, in welchen jedenfalls die Bewegungsgesetze der Flüssigkeiten verschieden sind.

Bei den einen, wie bei Thonplatten und anderen Scheidewänden mit relativ grossen Poren, wie Filtrirpapier, geht die Bewegung der Flüssigkeit wesentlich ohne Betheiligung der Substanz

vor sich. Ganz ist indess eine Betheiligung der Wand nicht ausgeschlossen, da die Flüssigkeit in einer Thonplatte, die in eine Salzlösung getaucht war, eine andere Concentration als die ursprüngliche Lösung zeigt.

Wie Membranen zur Trennung von Colloiden und Krystalloiden verwandt werden können, so auch nach ERN. GUIGNET (41) poröse Thongefässe. Es gelang ihm mit denselben Gummi und Zucker, Caramel und Kaliumbicarbonat zu trennen; ebenso Schiessbaumwolle und ammoniakalisches Kupfersulfat.

Bei der andern Gruppe, Blase, Pergament, Kautschuk, Collodiummembranen,*) Schichten aus Colloidsubstanzen, wie aus coagulirtem Eiweiss**) und vor Allem Niederschlagsmembranen (s. u.) tritt die Betheiligung der Substanz der Membran in den Vordergrund. Die bei ihnen auftretenden Phänomene sind vor Allem untersucht worden.

Um Niederschlagsmembranen zu erhalten, füllt man ein Glasröhrchen mit der einen zur Erzeugung eines amorphen Niederschlages nöthigen Substanz und bringt das Glasrohr in die Lösung der andern den Niederschlag bildenden Substanz. An der Contaktstelle der beiden »Membranogene« entsteht dann eine Niederschlagsmembran (TRAUBE, Botan. Ztg. 1875, pag. 56). PFEFFER (41a) erzeugte solche Membranen auch dadurch, dass er einen Thoncylinder mit Kupfervitriollösung durchtränkte und ihn dann innen mit Ferrocyankaliumlösung füllte.

Im ersteren Falle bilden sich frei in die Flüssigkeit hineinragende Zellen, die durch Intussusception weiter wachsen und wenig widerstandsfähig sind. Im zweiten Fall sind sie auf der Wandung des Thoncylinders aufgelagert, sie sind viel dauerhafter; ihre Dicke nimmt freilich allmählich in Folge der Osmose der Membranogene durch sie hindurch zu. Als freie Oberfläche ist bei ihnen nur der über die Poren der Thonzelle gespannte Theil zu betrachten.

Diese künstlichen Membranen lassen sich aus den verschiedensten Stoffen herstellen, und zwar sowohl, wenn die beiden Membranogene 1. Colloide sind, wie Gerbsäure und Leim, oder 2. der eine ein Colloid und der andere ein Krystalloid ist, wie Gerbsäure und Bleiacetat, Gerbsäure und Kupferacetat oder Kaliumsilicat und Bleiacetat oder Kupferacetat oder Zinnchlorür, oder dass 3. beide Krystalloide sind wie Ferrocyankalium und Kupferacetat oder Kupferchlorid (42) oder Ferrosulfat oder Eisenchlorid, Mercurnitrat und Ferrocyankalium.

Solche Zellen (43) erhält man auch, wenn man in Lösungen von Natriumsilicat Krystallpulver von Kupfer-, Eisen-, Nickel-, Zink-, Magnesiumsulfat fallen lässt. Es bilden sich Membranen aus Silicaten,***) wie sie auch DE VRIES (44) gewonnen hatte. Auch bilden sie sich um Krystalle von Calciumsaccharat, welche in einer Lösung von Zinksulfat oder Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcarbonat liegen. Auch aus Phosphaten lassen sie sich erzielen. Dabei wechselt die Gestalt der Zellen je nach der Natur der zusammentretenden Salze.

Durch diese Zellen wandern keine körnigen Substanzen, wie z. B. Carmin.

In die Zwischenräume solcher Membranen kann man noch andere Substanzen einlagern, sie mit denselben infiltriren und zwar dadurch, dass man auf die beiden Seiten der Membran zwei einen krystalloiden Niederschlag bildende Substanzen bringt, wie Ammoniumsulfat und Chlorbarium u. a. m.

Während nach TRAUBE die Niederschlagsmembranen für die Membranogene undurchlässig sind, also auch mit der Zeit nicht an Dicke zunehmen sollen, hat DE VRIES (45) für solche aus Ferrocyankalium und Kupferchlorid gezeigt, dass sie für letzteres durchlässig sind, dasselbe gilt für Membranen, die Ferrocyan- und Silicatverbindungen von Eisen, Kupfer, Blei und Zinn enthalten.

---

*) Die Pyroxylin- oder Collodiummembranen werden erzeugt, indem man Collodiumschichten giesst und diese, ehe sie noch ganz trocken sind, in Wasser legt. Der Alkohol wird dann vom Wasser verdrängt. Lässt man die Membranen ganz trocken werden, so werden sie vollkommen impermeabel für Wasser. Röhrenförmige Collodiummembranen erhält man durch Einfüllen der Lösung desselben in Reagirgläser und nachheriges Loslösen (SCHUHMACHER, POGG. Ann. 110, pag. 346. 1860).

**) Dies stellt man am zweckmässigsten dadurch her, dass man auf ein Stück Kattun lösliches Eiweiss aufträgt und es in dem Dampf von siedendem Wasser coaguliren lässt.

***) Die Farbe der Eisensilicatmembran geht mit der Zeit aus weiss in graugrün, dunkelgrün bis schwarz über.

Für den Durchmesser der Poren von Membranen fand GUEROUT (45) unter Zugrundelegung des POISSEUILLE'schen Gesetzes für den Ausfluss aus Capillarröhren die folgenden jedenfalls nur angenäherten Werthe.

Harnblase	0·000014 Millim. bis	0·000020 Millim.
Goldschlägerhaut . . .	0·000008 „ „	0·000015 „
Pergamentpapier . . .	0·000021 „ „	0·000530 „

Die Membranen besitzen die Eigenschaft im trocknen Zustande Wasser aufzunehmen und aufzuquellen; die aufgenommene Flüssigkeitsmenge heisst die »Quellungsmenge«. Durch Auspressen kann man wieder einen Theil derselben entfernen. Die Quellungsmenge ändert sich mit der Natur der Flüssigkeit. So nehmen 100 Grm. Ochsenblase in 24 Stunden 268 Grm. Wasser, 132 Grm. Kochsalzlösung und 38 Grm. (84 proc.) Alkohol auf.

LUDWIG (46) hat gezeigt, dass wenn man eine Blase in einer Glaubersalz- oder Kochsalzlösung aufquellen lässt, die aufgenommene Salzlösung eine geringere Concentration besitzt als die ursprüngliche, und dass ferner die Lösung, welche man auspresst, eine grössere Concentration hat, als die mittlere in der Blase ist, ein Zeichen, dass die Anziehung der Membran zum reinen Wasser beträchtlich stärker als zum darin aufgelösten Salze und dass daher die Concentration der Lösung in den molekularen Canälen mit der Entfernung von der Wandung wächst.

Eine Reihe von Versuchen über die Imbibition hat CLOETTA (Inaug.-Diss. Zürich 1851) angestellt. Er benutzte Stücke des Herzbeutels. Die Tabellen enthalten unter p den Procentgehalt der äusseren, unter p_1 den der imbibirten Flüssigkeit und unter π das Verhältniss p_1/p, unter d das Quellungsverhältniss, d. h. die von der Membranmenge 1 aufgenommene Flüssigkeitsmenge, t ist die Temperatur.

Kochsalz					Glaubersalz				
p	p_1	t° R.	π	d	p	p_1	t° R.	π	d
24·288	20·427	12—15	0·84	1·01	11·629	4·623	8—13	0·39	0·86
6·005	4·679	9—14	0·77	1·32	6·500	3·578	10—16	0·55	1·13
5·493	4·512	10—14	0·82	1·35	4·803	2·755	8—12	0·57	1·15

Die Quellungsmenge ergab sich von der Zeit jenseits gewisser Grenzen unabhängig.

Das Dichtigkeitsverhältniss p_1/p ist bei Kochsalz von dem Procentgehalt der äusseren Flüssigkeit unabhängig, beim Natriumsulfat nimmt es mit derselben ab, es rührt dies wahrscheinlich daher, dass die Membranen bei concentrirten Glaubersalzlösungen eine relativ grössere Anziehungskraft zum Wasser haben als die concentrirte Lösung.

Der Kautschuk ist auch mit Wasser und Alkohol imbibirbar und zwar mit ersterem in etwas höherem Grade. Von Wasser nehmen 100 Gewichtstheile 18·7—24·4 Thle. auf, dabei wächst das Volumen um 15—16%. Bei Alkohol sind die entsprechenden Grössen 10·1 und 9·4. Auch der Schwefel dringt in dieser Weise ein.

PAYEN (15) glaubt, dass diese Phänomene von Poren in der Kautschuksubstanz, die von der Flüssigkeit ausgefüllt werden, herrühren. PAYEN hat zu gleicher Zeit constatirt, dass Kautschukballons für Wasser, nicht aber für Luft permeabel sind, wie sich dies mit der Porösität verträgt, ist nicht recht klar.

Ganz ähnlich wie Kautschuk verhält sich auch Guttapercha.

LE ROUX (48) hat gefunden, dass beim Dehnen der Kautschuk eine Dichteverminderung erfährt, also eine Volumvermehrung; dies hört auf, sobald er mit Wasser durchtränkt ist. Er glaubt, dass die Compressibilität von Poren herrühren könnte, welche von dem Wasser nachher ausgefüllt werden, dann bleibt natürlich das Volumen constant.

Will man reine Resultate bei den Untersuchungen über Osmose erhalten, so muss man natürlich Membranen wählen, die nicht etwa in ihrer Constitution tiefere Veränderungen durch die diffundirenden Substanzen erfahren. Derartige tiefere Veränderungen treten z. B. ein, wenn Membranen mit Oxalaten (49) oder Phosphaten in Berührung kommen.

Für die Durchlässigkeit verschiedener Membranen für verschiedene Substanzen haben sich folgende Resultate ergeben.

1. Organisirte Membranen sind durchlässig für Salze und Wasser.
2. Niederschlagsmembranen:

Gerbsaurer Leim ist impermeabel für die Membranogene und Ferrocyankalium, permeabel für Chlorammonium, Ammoniumsulfat, Bariumnitrat und Wasser.

Ferrocyankupfer ist impermeabel für die Membranogene (aber nicht ganz, wie aus den Versuchen von PFEFFER hervorgeht), Gummi und Dextrin, Chlorcalcium, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Bariumnitrat, spurenweise für Zucker, in höherem Grade für Kaliumnitrat, Ammoniumacetat und verdünnte Salzsäure.

Infiltrirt man eine Membran, so wird ihre Permeabilität wesentlich verändert, so ist eine Membran von gerbsaurem Leim infiltrirt mit Bariumsulfat impermeabel für Ammoniumsulfat und Bariumnitrat, permeabel für Chlorammonium und Wasser. Eine Membran von Ferrocyankalium wird mit Chlorsilber infiltrirt sogar für Chlorkalium impermeabel.

Bestimmung der bei der Osmose auftretenden Grössen.

Eine genaue Untersuchung der bei der Osmose eintretenden Erscheinungen umfasst die Bestimmung der Menge des in der Zeiteinheit durch die Membran eintretenden Salze, der entsprechenden Menge des eintretenden Wassers, der durch den letzteren Einstrom erzielten Druckhöhe, ferner der Menge der unter Druck austretenden Flüssigkeitsmenge, sowie der etwaigen Aenderungen der Concentration derselben.

Der zur Messung dieser Grössen dienende Apparat von PFEFFER hat folgende Construction. In eine Thonzelle wird oben ein Glasrohr eingekittet, das selbst durch einen Kautschukstöpsel verschlossen ist und ein seitliches Ansatzrohr trägt. In dieses wird, wenn es sich um Messung der Druckhöhe handelt, ein oben verschlossenes Manometer gesetzt. Handelt es sich um die Bestimmung des Wassereinstromes, so wird der seitliche Ansatz verschlossen und in den Kautschukstöpsel ein Capillarrohr eingesetzt.

Die Filtration unter Druck wurde in dem nebenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 101) untersucht, dessen Einrichtung aus der Figur ersichtlich ist. Die capillare Druckröhre *s* setzt sich aus zwei Theilen zusammen, die bei *a* hahnartig in einander geschliffen sind. Die Füllung des Apparates geschieht in der Weise, dass die Gefässe *h* und *o* in der durch die Figur angezeigten Weise mit Quecksilber, der übrige Raum von *o*, sowie die Thonzelle *z* mit Wasser angefüllt werden. Dann verbindet man das Rohr oberhalb *h* mit einer Druckpumpe und treibt das Quecksilber im etwa 250 Centim. langen Druckrohr in die Höhe. Aus den Aenderungen der Druckhöhe (es waren mindestens 8 Millim.) ergaben sich die ausgetretenen Flüssigkeitsmengen. Die Filtration erfolgt durch die Zelle *z*.

(Ch. 101.)

Mit diesem Apparat fand PFEFFER folgende allgemeine Resultate. Der osmotische Wasserstrom durch eine Niederschlagsmembran ist proportional ihrer Fläche und der Triebkraft, indem die Widerstände proportional der Stromstärke wachsen. Das letztere ergab sich aus Versuchen, bei denen man reines Wasser unter Druck durch die Membran trieb.

Für den Wassereinstrom *e* wurden bei verschieden concentrirten Salzlösungen folgende Werthe gefunden. Dabei ist *c* die Concentration, *s* das specifische Gewicht.

Rohrzucker

c	e	e/c	e/cs
1	1	1	1
2	1·95	0·98	0·97
6	5·77	0·96	0·94
10	11·6	1·16	1·11
16	20·0	1·25	1·17
20	25·5	1·27	1·17
32	48·4	1·54	1·35

Gummi arabicum

c	e	e/c	e/cs
1	1	1	1
6	3·6	0·60	0·58
18	16·4	0·91	0·84

Salpeter

c	e	e/c	e/cs
1	1	1	6·99
2	1·79	6·89	8·88
4	3·41	0·85	0·83
8	6·46	0·81	0·77
16	11·69	0·66	0·59

Die Zahlen e zeigen durchaus keine Proportionalität mit c, die bei Zucker und Gummi beobachtete Abnahme von e/c beruht wohl auf einer veränderten Constitution der Diffusionszone (s. w. u.), die nachherige Zunahme auf der Zunahme ungesättigter Moleküle.

PFEFFER hat die Druckhöhen bestimmt, die in Folge der Osmose auftreten, es geben diese ein Maass für die osmotische Triebkraft, indem bei ihrem Maximum der durch diese bewirkte Einstrom gleich dem durch den inneren Druck bedingten Ausstrom für Wasser ist.

Allgemein ergiebt sich, dass so lange ein Körper nicht diosmirt (d. h. nicht durch eine Membran zu gehen vermag), die Druckhöhe stets unabhängig von der Grösse der Interstitien und der Dichte der Membran dieselbe bleibt, denn die osmotische den Einstrom bewirkende Kraft bleibt constant; die Stärke der Wasserbewegung ändert sich mit den Dimensionen der Zwischenräume aber für Aus- und Einstrom in gleicher Weise.

Für die osmotische Druckhöhe in Cm-Quecksilber ergab sich bei 6 proc. Lösungen:

	Pergamentpapier	Thierblase	Cu_2FeCy_6
Gummi arabicum . . .	17·9	13·2	25·9
Flüssiger Leim . . .	21·3	15·4	25·9
Rohrzucker	29·0	14·5	287·7
Salpeter	20·4	8·9	mehr als 700

Der grosse Unterschied in den Druckhöhen, der bei Anwendung von Krystalloiden bei Pergamentpapier und Ferrocyankupfermembranen auftrit, beruht darauf, dass die Krystalloide durch erstere sehr leicht diffundiren.

Aus den Druckhöhen unmittelbar auf die Porenweite zu schliessen, ist nicht möglich, da die specifische Natur der Membran mit in Betracht kommt.

Mit steigender Temperatur muss bei nicht diosmirenden Körpern die Wasserbewegung sich steigern, da alle dieselben hemmenden Umstände, wie Reibung, Enge der Poren etc., in ihrer Wirkung vermindert werden; die Druckhöhe bleibt dagegen nahezu dieselbe, sie erhob sich z. B. bei einer 1 proc. Rohrzuckerlösung zwischen 15·5 und 36·0° von 52·0 bis 56·7 Centim., während bei einer 5 proc. die Intensität des Einstromes zwischen 7·1 und 32·5° von 5·9 bis 13·3 in beliebigen Einheiten wuchs.

In vielen Fällen kann aber auch bei Temperaturerhöhung eine Diosmose durch die vergrösserten Abstände der Moleküle und die grössere lebendige Kraft derselben erst eingeleitet werden, auch die Grenzschicht (s. w. u.) kann ihre Beschaffenheit ändern.

Beträchtliche Steigerungen der Druckhöhen traten bei Temperaturerhöhungen in den Fällen ein, wo man eine Dissociation der Salzmoleküle, wie bei Natrium-Kaliumtartarat, Zucker-Chlornatrium annehmen konnte. Sie muss sich vor Allem dann zeigen, wenn colloide Körper sich in Krystalloide verwandeln.

Weit zahlreicher, als über die Niederschlagsmembranen, sind die Untersuchungen über die thierischen und pflanzlichen.

Besonders einfach gestalten sich die diosmotischen Phänomene, falls die Membranen so beschaffen sind, dass sie nur einen osmotischen Wasserstrom und nicht gleichzeitig eine Diffusion der gelösten Substanzen gestatten. Dies ist von den bisher untersuchten Membranen nur für das lebende Protoplasma vieler turgescirender Pflanzenzellen der Fall.

H. DE VRIES (49) hat auf mikroskopischem Wege diejenigen Concentrationen ermittelt, bei welchen jene Zellen weder an Volumen zu- noch abnehmen, bei welchen also die Lösung mit derselben Kraft das Wasser anzieht, wie der Inhalt der lebendigen Zelle. DONDERS und HAMBURGER (51) haben ähnliche Versuche an Blutkörperchen (hierbei geben die Säuren keine Resultate) angestellt. Alle jene »isotonischen« Concentrationen hatten natürlich auch unter sich dieselbe Anziehung zum Wasser. Die isotonischen Concentrationen, ausgedrückt in Grammmolekülen ($H_2 = 1$ Grm.), sind offenbar der Anziehung je eines Grammmoleküles des gelösten Stoffes durch das Wasser umgekehrt proportional; ihre reciproken Werthe in der Tabelle stellen die isotonischen Coefficienten (i) der gelösten Körper dar. Diese Coefficienten gelten für Concentrationen von etwa 1—2 §.

Die isotonischen Coefficienten lassen sich nach DE VRIES nun in Gruppen zusammenstellen. D bedeutet, dass auch DONDERS sie untersucht, H, dass sie nur von HAMBURGER bestimmt wurden.

	i
1. Organische Verbindungen: Rohrzucker [D], Invertzucker, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure	1·9—2·0
2. Salze der Alkalien:	
a) Mit einem Atom Alkali im Molekül (KNO_3, $NaNO_3$, KCl [D], KJ [H], KBr [H], $NaCl$ [D], NaJ [H], $NaBr$ [H], NH_4Cl, $KC_2H_3O_2$ [D] und das saure citronensaure Kalium, $KH_2C_6H_5O_7$)	3·0—3·05
b) Mit zwei Atomen Alkali im Molekül ($K_2C_2O_4$ [D], K_2SO_4 [D], K_2HPO_4, weinsaures und äpfelsaures Kalium und das saure citronensaure Kalium, $K_2HC_6H_5O_7$)	3·9—4·01
c) Mit drei Atomen Alkali im Molekül (neutrales citronensaures Kalium, $K_3C_6H_5O_7$)	5·0
3. Salze der Erdalkalien:	
a) Mit einer Säuregruppe im Molekül ($MgC_4H_4O_5$, $MgSO_4$ [D])	1·9—2·0
b) Mit zwei Säuregruppen im Molekül ($Mg_3[C_6H_5O_7]_2$, $MgCl_2$ [D u. H.], $CaCl_2$ [D u. H])	3·9—4·3

Hieraus ergiebt sich, dass in den Salzen jede Säuregruppe und jedes Metallatom sehr angenähert einen constanten Faktor haben, den sie in allen ihren Verbindungen behalten, während der isotonische Coefficient des Salzes einfach der Summe dieser Faktoren, der sogen. partiellen isotonischen Coefficienten gleich ist. Diese letzteren sind:

Für eine Säuregruppe 2, für ein Atom eines Alkalimetalles 1, für ein Atom eines Erdalkalimetalles 0.

Kennt man für eine Lösung irgend eines Körpers die absolute Grösse der Anziehung zum Wasser, so lässt sich aus obigen relativen Zahlen diese Grösse für jede verdünnte Lösung einer Verbindung berechnen, wenn nur deren isotonischer Coefficient bekannt ist. Jene Grösse beträgt aber für eine Lösung von 0·1 Grammmolekül Kalisalpeter im Liter etwas über drei Atmosphären.

Die nach physikalischen Methoden gemachten Bestimmungen der Anziehung gelöster Stoffe zu ihrem Lösungsmittel sind meist mit weit stärker concentrirten Lösungen durchgeführt und lassen deshalb die Beziehungen zwischen den verschiedenen Verbindungen nicht in so einfacher Weise erkennen. Jedoch ergiebt eine genaue Vergleichung des vorhandenen Beobachtungsmaterials eine sehr befriedigende Uebereinstimmung zwischen den nach allen diesen Methoden erhaltenen Zahlen.

Für die Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit Q''' vom Druck P hat W. SCHMIDT (20) folgende Formel aufgestellt:

$$Q''' = K'(a' + P),$$

wo K' und a' Constante sind, ausserdem a' negativ ist. Dies zeigt, dass die Filtration erst bei einem bestimmten Drucke anfängt: Für Schweinsblase und Calciumnitratlösung war z. B. $a' = -0·044$ Meter Wasser.

Mit der Temperatur wächst die Filtrationsgeschwindigkeit, so dass mit Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung der Filtration durch thierische Membranen in gleicher, oder wenigstens sehr ähnlicher Weise verbunden ist, wie eine solche von POISEUILLE für die Filtration durch gläserne Capillarröhren nachgewiesen worden ist.

Die Coefficienten in der die Grösse Q''' und die Temperatur t verbindenden Gleichung

$$Q''' = a + bt + ct^2$$

stimmen mit denen in der POISEUILLE'schen überein.

Mit zunehmender Concentration (52a) nimmt bei Natriumnitrat und Natriumchlorid die Filtrationsgeschwindigkeit erst schnell, dann langsam ab. Bei Kaliumnitrat und Natriumsulfat folgt auf das erste Fallen ein nachheriges Steigen, das beim ersteren die Filtrationsgeschwindigkeit über die des reinen Wassers erhebt.

Nach VIERORDT (53) und JOLLY (54), der mit Weingeist behandelte und dadurch gegen Fäulniss geschützte Blasen benutzte, soll das Verhältniss der eintretenden Wasser- und austretenden Salzmengen (die Versuche waren nicht innerhalb sehr weiter Grenzen angestellt) proportional der Concentrationsdifferenz sein. So durchsetzt doppelt so concentrirte Salzsäure Pergamentpapier doppelt so rasch, als Säure von der einfachen Concentration. Sie bezeichnen mit »Endosmo-

tischem Aequivalent« die Wassermenge, die gegen ein Gewichtstheil Salz sich austauschend in das Endosmometer tritt. Der obige Satz ist indess, wie C. LUDWIG (55) an Kochsalz und Glaubersalz nachwies, nicht gültig. Dies ist schon daraus zu ersehen, dass in einigen Fällen nur Wasser eintritt, aber kein Salz austritt. In manchen Fällen zeigt sich indess eine Annäherung an denselben.

Wir führen nur einige der endosmotischen Aequivalente E an (56).

	Temp.	E		Temp.	E		Temp.	E
Kalihydrat	—1·46°	231·4	Natriumsulfat	4·47°	11·58	Zucker	1·88°	7·250
Kaliumsulfat	+3·02°	12·76	Natriumsulfat	11·25°	12·44	Chlornatrium . .	0·65°	4·352
Natriumsulfat	1·53°	11·80	Kupfersulfat	—	9·564	Alkohol . . .	0·25°	4·132
							21·25°	4·140
						Schwefels. Hydrat	22·5°	0·349

Bei dem Glaubersalz nimmt von der verdünntesten bis zur 1proc. Lösung das endosmotische schnell ab. Hier nähert sich mit zunehmender Concentration das endosmotische Aequivalent der Einheit, während es sich bei dem Kochsalz davon entfernt. SCHMIDT (57) fand für Glaubersalz, dass die Geschwindigkeit des Durchgehens durch die Blase der Differenz der Concentrationen auf beiden Seiten derselben proportional ist, dass die endosmotischen Aequivalente rasch mit der Abnahme dieser Differenz wachsen, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Grösse der Aequivalente hat.

Ammoniumnitrat scheint nach SCHUHMACHER ein constantes endosmotisches Aequivalent zu besitzen. Das endosmotische Aequivalent der Chlormetalle nimmt mit der Abnahme der Concentration ab, für NaCl bei thierischer Blase ist dies von LUDWIG, für andere Chloride bei Collodiummembranen für Chlorcalcium, -magnesium und -barium von SCHUHMACHER gezeigt worden.

Das endosmotische Aequivalent bei Collodiummembranen nimmt bei den Säuren (Oxalsäure und Schwefelsäure) mit Abnahme der Concentration zu, wie bei dem Natriumsulfat (58).

CLOETTA fand für die endosmotischen Aequivalente E bei Kochsalz und Glaubersalz und dem Herzbeutel des Ochsen, wenn p den Procentgehalt bedeutet, folgende Werthe:

Kochsalz				Glaubersalz	
p	E	p	E	p	E
27	5·5	10·24	3·9	15·00	11·9
23·993	4·1	5·3	3·6	3·00	11·2
17·389	4·5	1·058	4·2	1·00	10·3

Die numerischen Werthe stimmen im Grossen mit denen von JOLLY und LUDWIG gefundenen, dagegen weicht der Gang im Speciellen ab, indess zeigen auch sie, dass das endosmotische Aequivalent nicht constant ist, aber LUDWIG's Glaubersalzcurve geht anders und seine Kochsalzcurve steigt nicht wieder. Auch findet CLOETTA nicht so grosse Differenzen wie LUDWIG.

Die Säuren (59) diosmiren meist schneller als die sauren Salze und diese schneller als die neutralen, wie Versuche an Schwefelsäure, Kaliumdisulfat, an Kaliumhydroxalat und Oxalat, an Mono- und Dinatriumphosphat ergaben; ein abweichendes Verhalten zeigt Natriumhippurat und Hippursäure.

Bei Flüssigkeitsgemischen kann durch Osmose wie durch gewöhnliche Diffusion die Zusammensetzung geändert werden. Wässriger Alkohol wird in einer Thierblase concentrirter, da das Wasser schneller austritt und verdunstet.

Bei Gemischen von Salzlösungen tritt ähnliches ein.

Nach BUCHHEIM und HARZER (60) soll zwischen dem endosmotischen Aequivalent und der Hygroscopicität der Salze, d. h. der Spannkraft ihrer Lösungen, ein Parallelismus bestehen, es soll, je grösser ersteres ist, um so kleiner letztere sein.

Hat man Lösungen von mehreren Salzen, so diosmiren dieselben verschieden schnell und der Procentgehalt an jedem derselben muss innerhalb und ausserhalb des Dialysators ein verschiedener sein. Dieses Verhalten kann man natürlich wie die Diffusion zur Entscheidung verwenden, ob ein Doppelsalz oder überhaupt ein Salz in der Lösung dissociirt ist; nur ist zu be-

achten, dass hier auch die Membran selbst einen Einfluss haben kann, was bei der freien Diffusion nicht der Fall ist.*)

KOSSEL (61) fand bei Lösungen von Na_3PO_4 und Na_2HPO_4, dass erstere, nicht aber letztere mit Sicherheit in der Lösung dissociirt sind, so dass also die Affinitäten des Natriums theils mit Phosphorsäure, theils mit Wasser gesättigt sind.

Neben dem endosmotischen Aequivalent führt SCHUHMACHER noch den Begriff der »Durchgangsfähigkeit« ein. Es ist dies die Menge eines Stoffes, der aus gleichconcentrirten Lösungen caeteris paribus zum Wasser übertritt. Für 10proc. Lösungen (10 Grm. in 100 Cbcm.) ist die Reihenfolgen der Körper (62):

Für die Säuren	Nach der Natur der Säure	Nach der Natur der Base
Chlorwasserstoffsäure,	Salpeters. Salze,	Ammoniumsalze,
Salpetersäure,	Chlormetalle,	Kaliumsalze,
Schwefelsäure,	Schwefels. Salze,	Natriumsalze,
Oxalsäure,	Oxals. Salze,	Magnesiumsalze,
Essigsäure,	Essigs. Salze,	Bariumsalze,
Phosphorsäure,	Phosphors. Salze,	Calciumsalze.
Kohlensäure.	Kohlens. Salze.	

Für andere Stoffe gilt die folgende Reihe: Alkohol, Traubenzucker, Gummi und Dextrin, Eiweiss und Oel.

In einzelnen Fällen gehen Osmose und Diffusion genau parallel; so z. B. erhielt GRAHAM bei schwefelsaurer Magnesia

Salzgehalt	2	5	10	20
Diffusion	2	4·43	8·21	13·73
Endosmose	2	4·12	7·48	12·50

Eine Proportionalität zwischen Diffusion (63) und Osmose müsste bestehen, wenn dieselbe Membran auf alle Salze einen gleichen Einfluss ausübte. Die Proportionalität ist aber nicht allgemein vorhanden.

Im Allgemeinen geht der Strom von der mehr sauren Lösung zu der mehr basischen, wie dies wenigstens aus GRAHAM's Zahlen über das Steigen 1 proc. Lösungen bei ihrem Austausch gegen reines Wasser hervorzugehen scheint. Die Zahlen haben nur relative Bedeutung.

Oxalsäure	— 148	Natriumnitrat	14	Kupferchlorid	351
Salzsäure	92	Chlorcalcium	20	Aluminiumacetat	393
Zinnchlorid	46	Kaliumsulfat	21	Eisenchlorid	435
Chlormangan	2	Kupfernitrat	+ 204	Kaliumcarbonat	439
Chlornatrium	+ 12	Natriumphosphat	— 311	Chloraluminium	540

Für die Endosmose zeigen die sorgfältig von mineralischen Bestandtheilen befreiten Colloide sehr kleine Werthe, doch variiren hierin die verschiedenen Membranen. Während durch eine Pyroxylinmembran in einer bestimmten Zeit gegen eine 10proc. Albuminlösung 9 Cbcm. Wasser hindurchtraten, trat gar kein Eintritt bei Anwendung von thierischer Blase, und bei Pergamentpapier einer von 0·5 Cbcm. ein. Ebenso verhielt sich die reducirte Pyroxylinmembran. Ganz analog verhielt sich eine Arabinlösung. Tanninlösungen geben dagegen grössere Werthe.

Dass die Colloide erst von einer bestimmten Concentration an einen Wassereinstrom bedingen, rührt daher, dass die Affinität der Colloide und der Membran zum Wasser nahezu gleich ist. Die Menge der ersteren in der Volumeneinheit muss daher erst eine gewisse Grösse erreicht haben, ehe ihre Anziehung gegen das Wasser diejenige der Membran übersteigt. Das Verhältniss der Anziehungen hängt aber natürlich selbst wieder von der Natur der Membran und des Colloides ab. Dementsprechend nimmt der Wassereinstrom auch zu, wenn man immer weniger dichte Membranen verwendet, wie sie sich aus dem Pyroxylin gewinnen lassen.

---

*) Von Salzen, wie dem Aluminiumchlorid, nimmt DEVILLE (36) an, dass sie schon in der Lösung dissociirt seien, beim Lösen entwickeln sie eine mit wachsender Wassermenge wachsende Wärmemenge, die zur Zersetzung ausreicht. In der Membran des Dialysators, die zum Theil reines Wasser enthält, werden durch dasselbe derartige Dissociationen eingeleitet. Beim Aluminiumchlorid wandert die Salzsäure durch die Membran.

Wäre die Blase nicht vorhanden, so müsste, da die Kraft zwischen Salz und Wasser gleich der zwischen Wasser und Salz ist, von ersterem zu letzterem eben so viel gehen, wie von letzterem zu ersterem.

Vergleicht man die Salzmengen, welche bei verschiedenen Concentrationen der Lösungen durch die Membranen hindurchgehen, so scheinen diese bei Membranen mit sehr verschiedenen Eigenschaften nur innerhalb enger Grenzen zu schwanken; dies zeigen die folgenden Zahlen:

		Pergamentpapier	Cellulose	Blase	Pyroxylin, unreducirt	Pyroxylin, reducirt
NaCl	1 § / 2 §	1:1·01		1:1·03		
	2·159 § / 4·318 §	1:1·05	1:1·07		1:1·02	
CaCl	1·318 § / 3·848 §	1:1·14	1:1·17	1:1·16	1:1·13	1:1·17

Bringt man (71) Jod, Schwefel und Naphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst in ein poröses Gefäss, das aussen von Schwefelkohlenstoff umspült ist, so gehen die beiden letzteren weit schneller hindurch als das Jod.

Mit der Osmose hängt auch zusammen, dass durch Verdunstung an einer Membran ein bedeutender Druck erzeugt werden kann. Dies haben MAGNUS (64), FISCHER u. A. nachgewiesen, sie überbinden das erweiterte obere Ende einer Glasröhre, die ganz mit Wasser gefüllt ist und die unten in Quecksilber taucht, mit feuchter Blase, das Quecksilber steigt dann in Folge der Verdunstung an der Blase in die Höhe. Bei Weingeist hat FISCHER ein solches Ansteigen nicht beobachten können.

Mit dem verschiedenen Vermögen der Körper, in verschiedenen Flüssigkeiten aufzuquellen, und den osmotischen Eigenschaften derselben hängt auch das verschieden schnelle Aufsteigen der Flüssigkeiten in porösen Stoffen zusammen. Taucht man z. B. einen Streifen Filtrirpapier einige Zeit in rothe Lakmustinktur (69), so bilden sich drei Schichten, eine oberste mit reinem Wasser, eine mittlere mit verdünnter Schwefelsäure, eine untere mit rothem Farbstoff. Nimmt man (70) ein Gemisch von Pikrinsäure und Indigschwefelsäure, die rein grün erscheint, so erhält man 4 Schichten, von unten an eine grosse grünliche, eine viel kleinere rein gelbe, eine dritte mit verdünnter Schwefelsäure, eine vierte mit reinem Wasser. Die tieferen Schichten enthalten natürlich auch alle in den höheren Schichten vorhandenen Stoffe. Mit andern Körpern erhält man analoge Resultate.

Theorie der Osmose.

Man hat die Endosmose (67) etc. aus den gewöhnlichen Capillaritätserscheinungen erklären wollen, indess ohne Erfolg. DUTROCHET (68) hat z. B. gezeigt, dass bald die Flüssigkeit mit der kleineren Capillaritätsconstante zu derjenigen mit der grösseren hinübergeht (Alkohol wandert zu Lavendelöl), bald umgekehrt (Wasser zu Alkohol).

Die Flüssigkeitsbewegung kann drei Bahnen einschlagen:

1. Durch die Masse der Tagmen (unter Tagmen versteht PFEFFER die Molekülaggregate bei Colloiden, welche den einfachen Molekülen bei den Krystalloiden entsprechen) (diatagmatische Bewegung).
2. Durch die Wandschicht der Poren zwischen den Tagmen (amphitagmatische Bewegung).
3. Durch die Poren selbst (Porendiffusion von FICK).

Auf die Bewegung in der Wandschicht hat BRÜCKE (65) die osmotische Bewegung zurückzuführen gesucht. Er fand, dass, wenn er auf zwei Seiten einer Capillare Baumöl und Terpentinöl brachte, das Baumöl zum Terpentinöl hinüberging. Zugleich hatte er gefunden, dass Baumöl in Berührung mit Terpentinöl und Glas von letzterem verdrängt wird. An der Wandung der Capillarröhre bildet sich daher eine Schicht von Terpentinöl. In der Röhre selbst findet ein gleichmässiger Austausch von Baumöl und Terpentinöl statt, der zum Schluss eine gleichmässige Vertheilung beider Substanzen nach sich ziehen müsste. Die an der Wand befindliche Schicht von Terpentinöl wird aber zum Baumöl hinwandern.

In ganz analoger Weise erklärt LIEBIG (66) die Erscheinung der Osmose von Salzlösungen und von Alkohol durch Membranen, indem er davon ausgeht, dass organische Membranen sehr viel

mehr Wasser als Alkohol und Kochsalz aufnehmen, daher die Blase sich nur mit verdünnter Lösung tränkt, und dieses dann an die concentrirte Salzlösung abgegeben wird.

FICK hat zu der BRÜCKE'schen Theorie noch ein weiteres Moment hinzugefügt, dass nämlich die Endosmose eine um so grössere ist, je weniger beweglich die Theilchen des Salzes in der Lösung sind.

Zu ähnlichen Resultaten wie LIEBIG ist auch GRAHAM gelangt.

Wie wir oben sahen, bildet sich in den Membranen eine Wandschicht, welche verdünntere Lösung enthält, und eine Mittelschicht von grösserer Concentration. Es folgt dies auch aus den Angaben über die Concentration der Quellungsflüssigkeit pag. 299. Sind auf beiden Seiten der Scheidewand verschieden concentrirte Lösungen vorhanden, so geht durch die Mittelschicht ein Diffusionsstrom, der das Salz nach der einen, das Wasser nach der andern Seite schafft; durch die Wandschicht geht nur Wasser zur concentrirten Lösung, wodurch das Phänomen sich erklärt, dass mehr Wasser zur concentrirteren Lösung geht als Salz zur verdünnteren.

Je enger die Poren werden, einen um so grösseren Raum nimmt die Wandschicht ein, um so mehr Wasser muss im Verhältniss zum Salz hindurchgehen, um so grösser muss das endosmotische Aequivalent werden.

Es müssen aber auch die Bestandtheile der Membran mit in Betracht gezogen werden und dann lassen sich die Vorgänge der Diosmose in folgender Weise auffassen.

Bei einem gegebenen Gleichgewichtszustand fliegt eine gleiche Zahl von Molekülen aus der umgebenden Flüssigkeit in die Wirkungssphäre der die Membran zusammensetzenden Molekülhaufen und aus derselben zurück. Befindet sich auf der einen Seite der Membran Wasser, auf der anderen eine Salzlösung, so fliegen mehr Wassermoleküle aus den Tagmen in die Salzlösung als umgekehrt. Dass eine derartige Wasserentziehung eintreten kann, folgt z. B. aus den Versuchen von GRAHAM, nach denen aus concentrirten Lösungen Ferrocyankupfer als farblose Gallerte ausgefällt wird, die sich erst bei weiterem Wasserzusatz rothbraun färbt; im ersten Fall war demselben durch die concentrirte Salzlösung Wasser entzogen worden. Das den Tagmen durch die Salzlösung entzogene Wasser strömt von der anderen Seite nach und so tritt ein Wassereinstrom ein, dessen Stärke von der Stärke der chemischen Bindung abhängt.

Aber nicht allein direkt mit den Tagmen mehr oder weniger lockere Verbindungen eingehende Moleküle können die Membranen passiren, sondern auch solche, die ohne chemischen Einfluss auf dieselben sind, es ist daher anzunehmen, dass diese durch die Zwischenräume der Membran hindurchgehen. Die letzteren müssen jedenfalls so gross sein, dass die Wassermoleküle hindurchgehen können. Von grossem Einfluss auf die Bewegung sind ferner die sich um die einzelnen Tagmen in Folge der Adhäsion bildenden verdichteten Flüssigkeitsschichten. Die Bewegung in ihnen wird sich in ganz anderer Weise vollziehen als in weiteren Canälen, vor allem dann, wenn der Durchmesser der capillaren Räume kleiner als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist.

Aus seinen Versuchen folgert TRAUBE, dass im Allgemeinen Körper mit kleinem Molekulargewicht leichter, als solche mit grossem, durch eine Membran hindurchgehen und dass, wenn zwei Körper dasselbe Molekulargewicht besitzen, der zusammengesetztere nicht mehr durch eine Membran zu diffundiren vermag, während der einfachere es noch kann.

In Folge des Einflusses der Wirkungssphären ist es nicht möglich, unmittelbar aus der Fähigkeit eines Körpers, durch eine Membran hindurchzugehen, auf die relative Grösse seiner Moleküle zu schliessen, da die Vertheilung der Moleküle innerhalb der Wirkungssphären eine sehr verschiedene sein kann; im einen Falle dringt das Molekül des gelösten Körpers gar nicht in die Wirkungssphäre der Tagmen ein, im anderen geht es gerade durch diese hindurch.

Der einfachste Fall der endosmotischen Wasserbewegung ist der, dass nur Wasser, aber kein Salz, die Membran passirt, da die osmotischen Wirkungen der Körper der Membran stets dasselbe entziehen. Der Austausch geht in der Grenzschicht, der Diffusionszone, vor sich. Die Schnelligkeit der Osmose hängt wesentlich von der Schnelligkeit ab, mit der das Wasser aus der Grenzschicht in die Salzlösung gezogen wird, ähnlich, wie dies bei der Hydrodiffusion der Fall ist.

Doch ist eine unmittelbare Proportionalität bei beiden Erscheinungen nicht zu erwarten, und zwar deshalb, weil bei der Osmose noch die Widerstände in der Membran und die Constitution der Diffusionszone ins Spiel kommen. Ein langsam diffundirender Stoff bedingt indess

meist nur einen schwachen osmotischen Wasserstrom, wie dies z. B. bei den Colloiden nach PFEFFER entgegen den Angaben von GRAHAM der Fall ist.

Diosmirt der wirkende Körper, so erfüllt die Lösung die Poren der Membran, und in ihnen tritt ein Austausch von Salz- und Wassermolekülen ein.

Je nach der Natur der Membran und der Wechselbeziehung zu den beiden sie begrenzenden Substanzen kann daher die Diffusionszone auf der einen oder andern Seite derselben vorhanden sein.

Trennt man z. B. Wasser und Alkohol durch Blase, so geht ein starker Strom nach dem Alkohol, trennt man sie aber durch Kautschuk, so geht der Strom nach dem Wasser.

Da viele Membranen selbst für die leichtest diffundirenden Körper impermeabel sind, so kann die Endosmose dazu dienen, die Anziehung eines Salzes, das auf ihrer einen Seite sich befindet, gegen Wasser, das auf der andern sich befindet, zu bestimmen.

Ist dies der Fall, so muss auch im Allgemeinen bei Lösungen mit der Concentration der Wasserstrom zunehmen, indem die nicht mit Wasser verbundenen Salzmoleküle in einer concentrirten Lösung weit zahlreicher sind als in einer verdünnten, wie dies auch (s. oben) für den gewöhnlichen Diffusionsstrom nachgewiesen worden ist.

Diffusion von Gasen durch Flüssigkeitssäulen und -Membranen und feste Körper.*)

Die Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten und festen Körpern ist neuerdings eingehenden Untersuchungen unterworfen worden. Dabei zeigte sich, dass dieselbe denselben Gesetzen wie die Diffusion von Salzen in Flüssigkeiten gehorcht.

Es können hier zwei Fälle eintreten. Im einen Fall bringt man über eine relativ lange Flüssigkeitssäule ein von dieser absorbirbares Gas; dasselbe sättigt die obere Schicht und diffundirt allmählich von Schicht zu Schicht bis zum Ende der Säule. Für die erste Zeit der Messung kann man die Flüssigkeitssäule als unendlich betrachten, da die von der Oberfläche entferntesten Schichten dann noch kein Gas enthalten.

Im zweiten Fall ist die Flüssigkeitsschicht oder der feste Körper auf der einen Seite von einem, auf der andern von einem andern Gase resp. dem Vacuum begrenzt ist. Wenn dann das Gas durch die Flüssigkeitsschicht hindurch gegangen ist, so gelangt es an Stellen, wo der ihm entsprechende Partialdruck Null ist, es entweicht dort und diese zweite Grenzschicht enthält die Gasmenge Null. Dies letztere Phänomen entspricht in gewisser Hinsicht der Osmose.**) Versuche in dieser Art hat STEFAN angestellt, eine Kritik der dabei erhaltenen Resultate hat VON WROBLEWSKI, WIED. Ann. 7, pag. 14 ff. gegeben.

*) 72) HARLESS, Bulletin der Münch. Akad. 1853, pag. 347. 73) S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 2, pag. 481. 1877. 74) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 2, pag. 509. 1877. 75) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 7, pag. 17. 1879. 76) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 4, pag. 275. 1879. 77) WROBLEWSKI, POGG. Ann. 158. 1876. 78) HUFNER, WIED. Ann. 16, pag. 253. 1882. 79) H. ST. CLAIRE DEVILLE, C. R. 59, pag. 102. 1865. 80) JAMIN, C. R. 43, pag. 234. 1856. 81) HUFNER, WIED. Ann. 16, pag. 272. 1882. 82) GRAHAM, POGG. Ann. 120, pag. 425. 1863. 83) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 8, pag. 52. 1879. 84) H. ST. CLAIRE DEVILLE, C. R. 59, pag. 102. 1864. 86) CAILLETET, C. R. 58, pag. 327, 1057. 1869. 87) EXNER, Wien. Ber. 75. 1877; Beibl. 2, pag. 198. PRAUGHE, Inaug.-Dissert. 1877; Beibl. 2, pag. 202. 88) S. MARSDEN, Proc. Roy. Soc. Edinb. 10, pag. 712. 1880; Beibl. 5, pag. 712. J. VIOLLE, C. R. 94, pag. 26. 1882; Beibl. 6, pag. 279. 89) A. COLSON, C. R. 93, pag. 1074. 1881 und C. R. 94, pag. 26. 1882; Beibl. 6, pag. 278 u. 279. 90) PERNOLET, C. R. 94, pag. 99. 1882; Beibl. 6, pag. 280. 91) NICKLÈS, C. R. 36, pag. 154. 1853; POGG. Ann. 88, pag. 335. 1853. 92) HENRY, Phil. Mag. 38, pag. 341; POGG. Erg. 2, pag. 358. 1846. 93) PULUJ, Wien. Ber. März 1897. April 1877; Beibl. 2, pag. 1160. 94) ST. CLAIRE DEVILLE, C. R. 52, pag. 524. 1861.

**) Dass die in einer Eudiometerröhre, die in Wasser taucht, enthaltene Kohlensäure allmählich entweicht und durch Luft theilweise ersetzt wird, hat auch HARLESS (72) gezeigt.

Die von WROBLEWSKI (73) zu seinen Untersuchungen benutzte Methode schliesst sich an die erste von SCHUHMEISTER (pag. 288) an, nur dass die obere Glocke nicht eine Salzlösung, sondern Gas enthält. An ihrem oberen Ende ist an sie ein Rohr angesetzt, das zu einer vertikalen Maassröhre führt, die selbst wieder an ihrem unteren Ende mit einem verstellbaren Quecksilberniveau communicirt.

Für die Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten und festen Körpern gelten nach VON WROBLEWSKI und STEFAN, wie erwähnt, dieselben Gesetze wie für die Wärmeleitung, wie sie von BIOT und FOURIER entwickelt wurden. Wir sprechen der Kürze wegen immer nur von Flüssigkeiten. Das für sie Gesagte gilt ohne Weiteres auch für die festen Körper.

Bringt man über die Oberfläche einer gasfreien Flüssigkeitssäule eine Gasschicht, so ist, wenn man die Säule sehr lang oder die Beobachtungszeit t so kurz macht, dass am Ende derselben noch kein Gas bis zum Boden der Säule gelangt ist, das in der Zeit t durch die Oberfläche Ω gegangene Gasvolumen, da man die obere Oberfläche stets als gesättigt ansehen kann,

$$\Omega = \frac{2\Omega S}{\sqrt{\pi}}\sqrt{Dt}.$$

S ist der Sättigungscoefficient, er bezeichnet die von der Volumeneinheit beim Drucke p aufgenommene Gasmenge, S ist also, wenn α_ϑ der Absorptionscoefficient bei der Temperatur ϑ ist,

$$S = \alpha_\vartheta \frac{p}{760}.$$

D ist eine Constante, die von der Natur des Gases und der Flüssigkeit abhängt; sie entspricht der thermometrischen Leitungsfähigkeit und der Constanten der Diffusion. VON WROBLEWSKI nennt sie Constante der Verbreitung des Gases in einer Flüssigkeit.

Ist die Flüssigkeit auf beiden Seiten von demselben Gas, das aber unter verschiedenen Drucken steht, begrenzt, so müssen nach der Theorie die diffundirenden Mengen proportional der Druckdifferenz sein.

Das letztere Gesetz hat VON WROBLEWSKI für Druckdifferenzen zwischen 20·8 und 740 Millim. bei Kohlensäure und Kautschukmembranen, auf deren beiden Seiten sich dasselbe Gas befand, bestätigt.

Für Gasgemische ist die diffundirende Menge eines jeden proportional dem Partialdruck desselben. Man muss bei den Versuchen aber dafür Sorge tragen, dass an der Membran, durch welche die Diffusion stattfindet, das Gas stets dieselbe Zusammensetzung hat. Bei Luft und Kohlensäure ist dies bei den kleinen Diffusionscoefficienten derselben in einander nicht der Fall.

Diffusion durch Flüssigkeiten.

Die obige Gleichung kann natürlich nur dann gelten, wenn bei Anwendung von Gasen und Flüssigkeiten keine Convectionsströme in Folge der Wirkung der Schwere eintreten, wie dies der Fall sein muss in den Fällen, wo die mit Kohlensäure gesättigte Lösung ein höheres specifisches Gewicht besitzt als die von Kohlensäure freie. Solche Strömungen treten z. B. ein, wenn man Kohlensäure in Wasser oder verdünnte Kochsalzlösung diffundiren lässt, sie fallen fort bei concentrirten Kochsalzlösungen, bei Glycerin und concentrirten Glycerinlösungen, bei durch mehrfaches Erhitzen eingedicktem Rapsöl, nicht aber bei Olivenöl oder frischem Rapsöl, bei letzteren liegt dies vielleicht an den grossen Absorptionscoefficienten oder an Dichtigkeitszunahmen, die aber erst bei weniger zähen Lösungen zur Geltung kommen. Bei zähen Lösungen verhindert die grosse innere Reibung die Entwicklung der Convectionsströme.

Ganz ähnlich wie die Lösungen von Salzen verhalten sich auch solche von Colloiden.

In Lösungen von Gelatine und gewöhnlichem Tischlerleim verbreitet sich die Kohlensäure nach dem BIOT-FOURIER'schen Gesetz, selbst wenn dieselben eine flüssigfeste und festflüssige Consistenz annehmen. Durch ganz harte, vollkommen ausgetrocknete Membranen von Gelatine verbreitet sich die CO_2 nicht, wie Versuche ähnlich den mit Kautschukmembranen (s. w. u.) angestellten ergaben; wohl aber durch eine weiche, aus Gelatine unter Zusatz von Wasser und Glycerin hergestellte Leimplatte. Bei hinlänglicher Dünne ist letztere auch für Wasserstoff durchdringlich.

STEFAN fand für den Diffusionscoefficient von Kohlensäure in Wasser und Alkohol bei ca. 16·5° 1·36 und 8·093 in Centimetern und Tagen reducirt auf 0°.

Für die Grösse D findet VON WROBLEWSKI (74) bei einer 13·64 proc. Kochsalzlösung und Kohlensäure circa 0·00000900 $\frac{ctm^2}{sec}$ bei gewöhnlicher Temperatur.

Für Wasserstoff ist der Diffusionscoefficient in Alkohol etwa doppelt so gross als für Luft.

Dass D für Wasser und Kohlensäure jedenfalls nicht kleiner als $2·2 \times 10^8 \frac{cm^2}{sec}$ sein kann, hat WROBLEWSKI (76) nachgewiesen.

Jedenfalls findet hier kein Parallelismus zwischen den Diffusionscoeficienten der Lösungen und ihren Absorptionscoefficienten statt.

Der Diffusionscoefficient von CO_2 durch Wasser ist sehr nahe gleich dem des Chlorkaliums, aber 8600 mal kleiner als der von CO_2 in Luft. Bei Gasen ist aber der Diffusionscoefficient dem Druck, unter dem sie stehen, umgekehrt proportional und nimmt wahrscheinlich bei hohen Drucken noch schneller ab, so dass wohl die grosse Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in Flüssigkeiten von Gasen in einander um so mehr verschwindet, je dichter die Gase werden. Daher lassen sich auch auf diese Vorgänge die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie anwenden. Dafür spricht auch, dass das Gas (H_2) mit der grössten Molekularbewegung auch die grösste Diffusionsgeschwindigkeit besitzt.

Durch den Absorptionscoefficienten ist die Dichte des Diffusionsstromes bedingt.

WROBLEWSKI (75) hat auch untersucht, ob zwischen den Reibungscoefficienten μ der Flüssigkeit, in der die Kohlensäure diffundirt, und der Diffusionsconstante D eine Beziehung bestände und hat dazu Wasser und Mischungen von Wasser und Glycerin verwendet. Er erhielt folgende Resultate bei ca. 20°, s ist das specifische Gewicht

	s	$\mu \frac{gr}{cm\,sec}$	$D \cdot 10^6 \frac{cm^2}{sec}$
Wasser	1	ca. 0·012	25
Wasser + 50 Vol.-§ Glycerin	1·12	0·052	ca. 9
Wasser und mehr Glycerin .	1·16	0·130	ca. 4·5

Während also die Zähigkeit auf das 10fache steigt, sinkt die Constante D nur um das 5—6 fache.

Diffusion durch Flüssigkeitslamellen.

Für die Diffusion von Gasen durch Flüssigkeitslamellen haben sich bisher noch keine allgemeinen und übereinstimmenden Resultate ergeben. Nach STEFAN sollte die Grösse D für Sauerstoff und Stickstoff in Alkohol grösser sein als für Kohlensäure und für Wasserstoff noch grösser werden.

Aus Versuchen von FR. EXNER (87) an Lamellen aus wässriger Seifenlösung ergab sich weiter, dass die Geschwindigkeit, mit der ein Gas eine Lamelle durchdringt, der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte der Gase umgekehrt und dem Absorptionscoefficienten direkt proportional ist. Hieraus folgt, dass sich die Gasmoleküle für sich und nicht mit den Flüssigkeitsmolekülen verbunden bewegen; dasselbe kann man auch aus den Angaben von PRANGHE (87) ableiten.

Diffusion der Gase durch feste Körper.

Bei den Vorgängen der Diffusion der Gase durch Membranen sind wie bei derjenigen der Flüssigkeiten zwei Fälle zu unterscheiden.

Bei dem ersten verhält sich der Körper, durch den die Diffusion vor sich geht, wie ein System feiner Röhren und zwar für alle Gase in gleicher Weise. Der betreffende Körper zeigt keine specifisch verschiedene Absorption für die verschiedenen Gase. Dies ist z. B. bei Gypsplatten der Fall. BUNSEN fand z. B. für Zahlen, die dem Absorptionscoefficienten proportional sind, bei einem Gypspfropfen für H_2 27·1, für Luft 27·82, bei einem andern für Luft 15·2, für CO_2 15·23.

Bei dem zweiten Fall absorbirt dagegen der Körper das Gas und dieses bewegt sich dann in ihm nach den Gesetzen der Wärmeleitung. Hierher gehören Kautschukplatten, Hydrophanplatten u. a. m.

Zur Untersuchung dieser Erscheinungen ist eine Reihe von Apparaten construirt worden, so von VON WROBLEWSKI (77) und von HÜFNER, von denen wir nur den des letzteren abbilden.

HÜFNER (78) giebt dem Diffusiometer beistehende Gestalt (Fig. 102): p ist die Platte, durch welche die Diffusion vor sich geht und die auf das obere Ende der Diffusionsröhre d aufgekittet wird, der Theil K ist mittelst eines Schliffes über o luftdicht gesetzt, das Rohr d taucht unten in Quecksilber. Die Art der Füllung ist ganz analog der von BUNSEN (Gasometrische Methoden) angewandten.

(Ch. 102.)

1. Diffusion durch enge Poren und poröse Platten.

GRAHAM und BUNSEN haben gezeigt, dass, wenn Gase aus engen Oeffnungen unter gleichem Drucke ausströmen, die Volumina der austretenden Gase sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Dichten verhalten. Es ist dies übrigens das Analogon des TORICELLI'schen Gesetzes für den Ausfluss von Flüssigkeiten. Das Gesetz lässt sich entweder aus den gewöhnlichen ärodynamischen Differentialgleichungen oder aus den bekannten Beziehungen zwischen Dichte und Molekulargeschwindigkeit ableiten.

Später ist die Bewegung zweier Gase in einander eingehend untersucht worden, wenn man poröse Wände zwischen dieselben schaltet, wo man also eine ganze Reihe von feinen Oeffnungen oder Kanälen neben einander hat. In diesem Falle treten neben einander drei Vorgänge auf: 1. Effusion oder Durchgang durch kleine Oeffnungen in dünner Wand, 2. Transpirationsausfluss durch enge Röhren, und 3. Diffusionsbewegung von Gasen in Gase.

Die Erscheinungen sind besonders von GRAHAM und BUNSEN (Gasometrische Methoden) untersucht worden.

Die Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten geht durch Gypspropfen und Platten von gepresstem Graphit nicht viel langsamer vor sich, als wenn diese Körper direkt mit einander in Berührung sind.

Ist auf beiden Seiten der porösen Schicht dasselbe Gas vorhanden, so bestimmte BUNSEN zunächst, wenn man den Druck im Innern des Diffusionsrohres mit p, den Barometerstand mit P, mit V das in der Zeit t eintretende Volumen bezeichnet, die Grösse V_1.

$$V_1 = \frac{(P-p)\,V}{t}.$$

Für jedes Gas ist innerhalb der freilich sehr engen Versuchsgrenzen $\frac{V_1}{P-p} = \text{Const.}$, d. h. das diffundirende Gasvolumen ist proportional dem Ueberdrucke.

Die folgende Tabelle giebt die für einige Gase gefundenen Werthe von $V_1(P-p)$:

	H	O	CO_2	Luft
$x = V$, also $V_1/(P-p)$	5·89	1·60	1·03	2·42.

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass die diffundirenden Volumina sich nicht umgekehrt wie die Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte s und s verhalten, wie dies bei feinen Oeffnungen der Fall ist; es ist z. B. $x_H : x_O = 2,73:1$, während $\sqrt{s_O} : \sqrt{s_H} = 3{\cdot}995:1$ ist; doch hat GRAHAM gezeigt, dass dies Gesetz gültig ist, sobald man nur die Diffusionsplatte so wählt, dass ihre Poren hinlänglich fein sind, um eine Strömung des Gases als ganze Masse zu verhindern.

GRAHAM (82) fand, dass durch Graphitplatten von 0·05 Centim. Dicke Wasserstoff gegen Luft um 9$\frac{8}{}$ schneller diffundirte, als es das Gesetz von der Wurzel aus der Dichte verlangt, dasselbe tritt ein, wenn Wasserstoff in Sauerstoff oder Kohlensäure diffundirte.

WROBLEWSKI meint, dass die Grösse der Abweichung umgekehrt proportional der Wurzel aus dem specifischen Gewicht der Gase sein könnte.

Diffusion eines Gases gegen ein anderes. Leitet man über das Diaphragma ein anderes Gas, etwa Wasserstoff, als das in dem Diffusionsrohr enthaltene, etwa Sauerstoff, und hält während des Versuches den Druck innen und aussen gleich hoch, so tritt ein Austausch

von Wasserstoff gegen Sauerstoff ein, durch den allmählich Sauerstoff sich dem Wasserstoffe beimengt.

BUNSEN fand, dass das Verhältniss der ausgetauschten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen während der ganzen Diffusion ein constantes ist. Bei einem Versuch wurden zu verschiedenen Zeiten Gasproben dem Diffusionsrohr entnommen. Das eine Mal waren 3·354 Vol. H_2 auf ein austretendes Vol. O eingetreten, das zweite Mal 3·336, trotzdem sich unterdessen die Zusammensetzung des Gemisches wesentlich verändert hatte.

Auch hier tritt das specifisch leichtere Gas schneller hindurch als das schwerere. Bei diesen Versuchen ist dafür zu sorgen, dass das schwerere Gas über die Diffusionsröhre hinstreicht, damit es nach dem Durchtritt durch das Diaphragma sich leichter mit dem in derselben befindlichen mengt. Auch darf die Diffusion nicht zu schnell vor sich gehen, da sonst in der Diffusionsröhre das Gasgemisch im oberen Theil eine andere Zusammensetzung als im unteren besitzt.

Die Diffusion von Dämpfen durch Thonzellen gegen Luft hat PULUJ (93) untersucht, dazu leitete er durch das Innere einer Thonzelle die Dämpfe verschiedener Substanzen, an der äusseren Wand derselben aber Luft vorbei. Beide Gase standen unter gleichem Druck. Für das Verhältniss K der durchgehenden Luft- und Dampfvolumina L und D (die mit der Temperatur in Folge der Ausdehnung der Poren beträchtlich zunehmen), $K = D/L$ ergeben sich bei den Temperaturen t die Werthe K_1 und K_2; K_1 berechnet unter der Annahme, dass die Gase bis zur Versuchstemperatur der HERWIG'schen Formel folgen, K_2 unter Benützung der ZEUNER'schen Formeln. Zur Vergleichung sind noch die Werthe von $\sqrt{\frac{1}{\delta}}$ beigefügt, denen ja K_2 nach BUNSEN gleich sein müsste.

	Wasser	Alkohol	Aether	Chloroform
δ	0·623	1·613	2·586	4·130
$\sqrt{\frac{1}{\delta}}$	1·267	0·787	0·622	0·4916
t	1·364	1·217	0·624	
K_1	1·139	0·759	0·695	
K_2	1·268	0·865	0·727	0·421

Die Diffusion der Gase durch Porzellanröhren (94) lässt sich sehr schön zeigen, wenn man ein poröses Porzellanrohr mit einem Glasrohr umgiebt, durch ersteres Wasserstoff, durch den Zwischenraum zwischen beiden Kohlensäure leitet. Das aus dem Porzellanrohr dann austretende Gas lässt sich nicht entzünden, wohl aber das aus dem Mantelraum.

Die stärkere Diffusion des specifisch leichteren Gases dient zur Erkennung der Dissociation (s. d. Art.). Man kann dies als Atmolyse bezeichnen. GRAHAM erhielt so, indem er durch ein Pfeifenrohr Luft leitete, das in einem evacuirten Raume lag, in letzterem ein sauerstoffreicheres Gemisch. Aehnlich verfuhr J. L. SORET, um ozonhaltigen Sauerstoff ozonreicher zu machen.

2. Diffusion durch massive Platten.

Die Methoden zur Untersuchung dieser Erscheinung sind im Wesentlichen dieselben wie die bei 1. erwähnten. Einige specielle Versuchsanordnungen sind die folgenden:

DEVILLE (79) stellte seine Versuche in der Weise an, dass er ein etwa 3 Millim. starkes Eisenrohr in ein undurchdringliches Porzellanrohr legte, das Eisenrohr mit Stickstoff füllte und dann durch den ringförmigen Raum zwischen ihnen Wasserstoff leitete. Der Druck im Eisenrohr liess sich stets messen, sowie der Gasinhalt desselben analysiren.

JAMIN (80) überzog ein poröses Thongefäss mit Collodium, seine Oeffnung war durch einen Stöpsel verschlossen, durch den zwei Röhren hindurchgingen, von denen die eine lange vertikale a in Wasser tauchte, die andere mit einem Hahn h verschlossen war. Leitete man Wasserstoff ein und schloss h, so stieg das Wasser sehr schnell in a, um dann wieder zu sinken, der Wasserstoff diffundirte in der Luft.

Für die Grösse $D\,10^8 \frac{cm^2}{sec}$ bei Kautschukmembranen ergiebt sich bei $t°$ für

$t°$	12°	14°		12°	14°		12°	14°
N_2O	56×10	62×10,	CO_2	54×10	61,	H_2	354×10	312.

Die Diffusionscoefficienten sind hier 50 mal kleiner, als für CO_2 im Wasser und 500000 mal kleiner als bei der freien Diffusion der CO_2 in Luft.

Diese Werthe für D sind etwa umgekehrt proportional der Wurzel aus der Dichte (s. w. u.), für Wasserstoff ist D um 27 § grösser als es sein müsste, wenn man annimmt, dass Stickoxydul einen normalen Diffusionscoefficient hat. Die Abweichungen sind von derselben Ordnung, wie sie GRAHAM bei der Diffusion durch eine Graphitplatte, bei der keine Absorption und vor Allem keine chemischen Processe eintreten. Es ist daher die Absorption von N_2O, CO_2 und H_2 durch Kautschuk als ein rein physikalischer Process aufzufassen.

Aus den Angaben von GRAHAM lassen sich angenähert auch die Grössen D für Platin »bei heller Rothgluth« und für Kohlenoxyd und Wasserstoff in Eisen »bei guter Rothgluth« bestimmen, es ist

$$\text{Pt und H, } D = 0{\cdot}00053\,\frac{cm^2}{sec}, \quad \text{Fe und CO, } D = 0{\cdot}00000002\,\frac{cm^2}{sec}, \quad \text{Fe u. H, } D = 0{\cdot}00000054\,\frac{cm^2}{sec}.$$

Dass durch Platin Wasserstoff auch bei gewöhnlicher Temperatur diffundirt, haben CROVA und später ROOT mit elektrischen Hilfsmitteln nachgewiesen, dagegen ist Glas undurchdringlich (vergl. z. B. QUINCKE, POGG. Ann. 160, pag. 118. 1877; BARTOLI, Atti R. Accad. dei Lincei [3] 8, pag. 337. 1884; Beibl. 9, pag. 18).

Für das Eisen ist D für den Wasserstoff weit grösser als für das Kohlenoxyd.

Aus einer Reihe von Versuchen (L. TROOST, C. R. 98, pag. 1427. 1884; Beibl. 8, pag. 756) über die Diffusion von Gasen durch Silberröhren ergab sich die pro 1 □ cm. diffundirte Gasmenge in der Stunde bei der Temperatur des Cadmiumdampfs (ca. 860°):

Aussen		Evacuirt	Evacuirt	Innen CO_2
		Wand 1 Millim. dick		0·5 Millim. dick
Sauerstoff	rein	1·700 Liter	3·330 Liter	0·835 Liter
	aus Luft	0·890 „	1·640 „	0·640 „
Kohlensäure		—	0·4 Cbcm.	
Kohlenoxyd		—	0·6 „	
Stickstoff		—	$<$ 0·1 „	

Bei der halb so dicken Wand geht die doppelte Sauerstoffmenge hindurch. Schon bei dem Siedepunkt des Selens (ca. 660°) findet eine merkliche Sauerstoffdiffusion statt.

Mit der Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit schnell zu. Bei einer Temperatur von ca. 29·8° war sie bei Kohlensäure und Kautschuk fast doppelt so gross als bei 14°.

Versuche mit Wasserstoff und Kautschukmembranen zeigen, dass bei diesen stets die Diffusionsgeschwindigkeit 3·6 mal kleiner als bei CO_2 ist, unabhängig von Temperatur und Druck, für Luft ist die Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein.

Die Gesetze der Diffusion durch Platten von Hydrophan sind von REUSCH (95), GRAHAM (96) und vor allem von G. HÜFNER (78) untersucht worden. Derselbe fand zunächst, dass, wenn auf beiden Seiten der Platte sich dasselbe Gas befindet, die Geschwindigkeit der Diffusion proportional der Druckdifferenz ist (freilich variirten die Druckdifferenzen nur von etwa 20 bis 50 Millim.), wie dies auch bei Gypspfropfen der Fall ist.

Die durchtretenden Gasmengen waren für gleiche Druckdifferenzen z. B. für

H_2	O	CO_2	Luft
1·517	0·370	0·345	0·328

Andere Messungen ergaben dagegen, dass Sauerstoff langsamer als Luft diffundirt.

Im Grossen und Ganzen würden übrigens die obigen Zahlen dem GRAHAM'schen Gesetze entsprechen, nach denen die Diffusionsgeschwindigkeiten sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte verhalten, doch kann dies hier ein Zufall sein, da der Hydrophan eine specifische Absorption auf die verschiedenen Gase ausübt.

Ob wie beim Gypspfropfen, beim Hydrophan das Verhältniss der sich durch Diffusion austauschenden Sauerstoff- und Wasserstoffmengen eine Constante während der ganzen Diffusion, d. h. unabhängig ist von dem Partialdruck der einzelnen Gase in dem Gemenge, konnte bei der Schwierigkeit der Versuche nicht entschieden werden.

Für die Grössen w, eine Grösse, welche den Widerstand misst, den das Gas beim Durch-

gang erfährt, α ist der Absorptionscoefficient und für die Dichte s giebt HÜFNER (81) folgende Werthe beim Hydrophan:

Gasart	w	s	α
Wasserstoff	7·3956	0·0692	0·03898
(Luft)	565·13	1·0000	(0·79380)
Sauerstoff	643·93	1·1056	0·82920
Kohlensäure . . .	5816·6	1·5202	7·06700

Es wachsen hier Widerstand, Dichte und Absorption in gleichem Sinne, ohne dass dies Wachsen indess für alle drei proportional vor sich ginge.

Specielle Beziehungen lassen sich nicht aufstellen.

Ganz abweichende Resultate von dem Wurzelgesetz zeigte folgender Versuch. Pumpte man aus einem schwarzen Kautschukbeutel, der vor dem Zusammenkleben durch ein zwischengelegtes Flanellstück geschützt war, die Luft aus, so enthielt die nachdringende 41 § Sauerstoff, obgleich dieser specifisch schwerer als der Stickstoff ist.

Da das Wurzelgesetz wenigstens in einzelnen Fällen angenähert gültig ist, so kann die Annahme von MITCHELL, wonach die Compressibilität und Löslichkeit der Gase auf die Diffusion von Einfluss sein sollen, ebensowenig richtig sein als diejenige von GRAHAM, der annimmt, dass lockere chemische Verbindungen eintreten, gerade wie Leim sich mit verschiedenen Mengen Wasser zu einer gallertartigen Substanz vereint, und zwischen den verschiedene Wassermengen enthaltenden Parthien eine Diffusion vorhanden ist, oder dass die Gase im Kautschuk im flüssigen Zustand enthalten sind.

Die Bewegung durch den Kautschuk findet nach WROBLEWSKI (83) durch die Poren statt. Der Kautschuk ist als eine poröse Platte aufzufassen, welche gasverdünnende oder gasverdichtende Kräfte ausübt.

3. Phänomene, bei denen die Diffusion der Gase durch Wände eine Rolle spielt.

Als DEVILLE und TROOST Wasserstoff durch ein gusseisernes, glühendes Rohr, das mit einem Porzellanrohr umgeben war, leiteten, erhielten sie beim Absperren des Stromes ein fast vollkommenes Vacuum.

Auf der Diffusion (86) der Flammengase beruht auch, dass Flintenläufe, die zusammengeschlagen sind und deren Enden verlöthet werden, sich in dem Feuer wieder aufblähen, ebenso rühren davon die Blasen her, welche häufig grosse Gusseisenstücke zeigen.

Ein von reiner Luft durchströmtes, aussen von Wasserstoff umgebenes und auf ca. 1100° erhitztes Platinrohr gab grosse Mengen Stickstoff gemengt mit Wasserstoff.

Ein auf 265° erhitztes Palladiumrohr schied aus einer Gasflamme grosse Mengen Wasserstoff ab, die es absorbirte.

Bei Temperaturen von etwa 1200° drang allein Wasserstoff in ein eisernes mit Stickstoff gefülltes Rohr (84) ein, kein Stickstoff heraus, und zwar bis der Druck des Wasserstoffes innen und aussen gleich war. Bei höheren Temperaturen trat auch Stickstoff aus und der Wasserstoff erreichte sonderbarer Weise Drucke, die weit über eine Atmosphäre stiegen.

Erhitzten ST. CLAIRE-DEVILLE und TROOST eine poröse Thonröhre bis ihre Oberfläche glasig wurde, so ging das Gas nicht mehr ohne Weiteres durch die Poren, sondern wird von der Oberfläche des glasigen Theiles absorbirt, die es eventuell dann wieder entweichen liess und eine poröse Structur annahm.

Diffusion von festen Körpern in feste.

Ein sehr eigenthümliches Phänomen ist die Diffusion von festen Körpern in feste. Erhitzt man einen mit ganz fein zertheilter Kohle gefüllten Schmelztiegel (88) längere Zeit, so dringt letztere tief in den Tiegel ein und durchdringt denselben eventuell. Vielleicht spielt ein ähnlicher Vorgang bei der Verwandlung von Eisen in Stahl beim Cementationsprocess eine Rolle. Das Eindringen der Kohletheilchen erfolgt übrigens schon bei 250°.

Weitere Versuche über Diffusion von festen Körpern in feste rühren von A. COLSON (89)

her. Dieser fand, dass Kohle in Eisen und Eisen in Kohle, Chlorsilber in Chlornatrium, Kieselsäure in Platin u. s. f. diffundirt.

Eine Diffusion von Kohle hat PERNOLET (90) beobachtet in den thönernen Retorten, in welchen ZnO in Gegenwart von Kohle destillirt wird und in den Cooksöfen und Glasretorten bei der Thergewinnung und bei der Darstellung der sogen. Pariser Holzkohle.

Hierher könnte auch die Diffusion von Quecksilber durch sämmtliche von ihm benetzbare Metalle (91) zu zählen sein. An plattirten Kupferplatten (92) verschwindet beim Erhitzen das Silber, vergoldete Kupfersachen werden mit der Zeit unansehnlich, Münzen legirten Silbers, die lange in der Erde gelegen haben, überziehen sich mit einer Kruste von Kupfersalz, lauter Erscheinungen, die HENRY auf eine Diffusion des Kupfers nach der Oberfläche hin zurückführt. Aehnlich sollen nach ihm auch die Conglomerate von Feuersteinklumpen in kohlensaurem Kalk und von verhärtetem Mergel in Thonlagern sich erklären lassen, indem die sie bildenden Stoffe von aussen hinein diffundirt sind.

E. WIEDEMANN.

Dinte.*) Unter Dinten im weitesten Sinne des Wortes versteht man gefärbte Flüssigkeiten, welche zur Hervorbringung von Schriftzeichen auf einem Schreibgrunde benützt werden.

Zur Geschichte der Dintenfabrikation sei kurz erwähnt, dass die von den Chinesen, von Griechen und Römern verwendete Dinte ihrer Zusammensetzung nach eher unserer heutigen Druckerschwärze oder den Tuschen als unserer Dinte glich, da sie aus sehr fein vertheiltem Lampenruss bestand, welcher in geeigneter Weise in einer Flüssigkeit suspendirt war. Griechen und Römer scheinen den Dinten übrigens auch schon einen Zusatz von Metallsalzen gegeben zu haben, denn man hat auf vielen Manuscripten dieser Culturvölker vitriolhaltige Stoffe gefunden. Erwähnt wird die Dintenbereitung bei PLINIUS und VITRUVIUS, sowie bei dem griechischen Schriftsteller DIOSCORIDES, welchem wir das älteste Recept für Russdinte verdanken. Nach HOTZ-OSTERWALD (1) tritt mit dem III. Jahrhundert n. Chr. eine Abkochung aus Weinhefe, das »Rebenbraun«, zuerst in Griechenland auf und herrscht, nahezu alle erhaltenen Handschriften der antiken Welt umfassend, bis zu seiner Ablösung durch die Gallus-Dinte im XIV. Jahrhundert. Letztere ist nach demselben Autor unzweifelhaft eine arabische Erfindung. — Ueber die Natur der von den Mönchen im Mittelalter fabricirten äusserst haltbaren und tiefschwarzen Dinten ist mit Sicherheit wenig bekannt. Es sei jedoch erwähnt, dass die geringere Dauerhaftigkeit unserer Dinten wohl häufig verursacht wird durch die Natur des beschriebenen Papiers, in welchem sich nicht selten Chlor, Alaun resp. schwefelsaure Thonerde, Kalk etc. finden, welche Körper

*) I. Handbücher: SIGMUND LEHNER, Die Dintenfabrikation. III. Aufl. Hartlebens's Bibliothek 1885. — F. W. ANDREAE's Dintenbuch, Weimar 1870 — siehe auch MUSPRATT, Techn. Chemie. III. Aufl. Bd. 2.

II. Special-Aufsätze: 1) HOTZ-OSTERWALD, Berl. Ber. 1874, pag. 1743. 2) RIBAUCOURT, Ann. de Chim. 1798. 3) REID, Philos. Transact. 1827. 4) BOSTOCK, Soc. of arts 1830. 5) C. H. VIEDT, DINGL. polyt. Journ. CCXIV; CCXVI; CCXVIII und WAGNER, J. B. 1875, pag. 998. 6) JACQUEMIN, Ann. de Chim. et Phys. [4] 30 und Chem. News 1874 XXVIII, pag. 194. 7) WAGNER, J. B. IV, pag. 484, Kritische Zusammenstellung von Recepten. 8) JAMETET, Bull. d. l. Soc. d'Encourag. X, pag. 157 und WAGNER, J. B. XXIX, pag. 1130. 9) H. SCHMIDT, WAGNER, J. B. XXIX, pag. 1076.

III. Periodische Zeitschriften: WAGNER, Jahresber. — DINGL. polyt. Journ. — Berl. Ber. — Industr.-Blätter. — Dtsch. Industr.-Ztg. — REIMANN's Färber-Ztg. — Mitthlgen. aus dem bayer. Gew.-Museum Nürnberg. — Chem. Centr.-Bl. — Jahresber. d. physik. Ver. Frankfurt a. M. — Journ. f. prakt. Chem. — Bayer. Industr. u. Gew.-Bl. — Techn. Blätter. — Chem. techn. Repert. — Illustr. Gew.-Ztg. — Württemberg. Gew.-Bl. — Polyt. Notizbl. — Des Färbers Muster-Ztg. — Deutsch. Färber-Kalender. — Bullet. d. l. soc. chim. — Chem. News. —

zerstörend auf die Farbstoffe der Dinten wirken können. — Die erste wissenschaftliche Untersuchung über Dinten stammt von LEWIS aus dem Ende des vorigen Jahrhunderts; von ihm wird zuerst ein Zusatz von Campecheholzextrakt zu Gallusdinte empfohlen. Später haben sich noch eingehender mit Dinten beschäftigt: RIBAUCOURT (2), dessen ausführliche Abhandlung in den Annales de Chimie für 1798 alles bis dahin über Dinten bekannt gewordene zusammenfasst, sowie später REID (3), BOSTOCK (4), VIEDT (5), HOTZ-OSTERWALD (1), BERZELIUS, BOTTCHER und viele andere. So überreich wir in Folge dieser Arbeiten an Recepten zur Herstellung der verschiedenartigsten Dinten sind, so lückenhaft ist unsere Kenntniss von der chemischen Natur der eigentlichen Gallusdinte geblieben.

Die Dinten können wir eintheilen in 1. Schreibdinten, 2. Zeichendinten, 3. Lithographirdinten, 4. Unauslöschliche oder sogen. Merkdinten, 5. Druck- und Stempelfarben, 6. Sympathetische Dinten, 7. Dinten-Specialitäten.

1. Schreibdinten werden hergestellt in den verschiedensten Farben, von denen jedoch die schwarzen oder tiefblauen die wichtigsten sind. An eine gute Schreibdinte ist man berechtigt folgende Anforderungen zu stellen: Die Dinte sei intensiv gefärbt, sie fliesse leicht aus der Feder und werde auch beim längeren Aufbewahren in geschlossenen Gefässen nicht zäh, sie trockne gut, ohne zu verlaufen, sie sei haltbar, d. h. sie soll an der Luft nicht schimmeln und beim längeren Stehen in offenen Gefässen wohl eintrocknen, sich aber nicht zersetzen, und endlich sei eine gewöhnliche Schreibdinte frei von giftigen Ingredienzien.

Die schwarzen und tiefblauen Dinten haben von allen Schreibdinten die grösste Verbreitung; wir können dieselben eintheilen in gerbsäurehaltige und gerbsäurefreie.

Die gerbsäurehaltigen Dinten waren früher die am meisten, ja fast ausschliesslich angewendeten und die Zahl der Vorschriften zur Bereitung derselben ist eine fast unbegrenzte. Die Herstellung derselben läuft darauf hinaus, dass man einen Absud von gallus- oder gerbsäurehaltigen Materialien für sich allein oder unter Zusatz von Farbholzabkochungen mit Eisenvitriollösung und einem Verdickungsmittel (Zucker, Gummi, Dextrin etc.) versetzt, und die anfangs nur schwach gefärbte Flüssigkeit unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft sich dunkler färben lässt. Bei der Oxydation entsteht das eigentliche Pigment in Form eines äusserst fein vertheilten Niederschlages, welcher durch obige Verdickungsmittel in der Flüssigkeit suspendirt erhalten bleibt. — Als gerbsäurehaltige Droguen wendet man Aleppo- oder auch chinesische Galläpfel an; seltener Knoppern, Katechu, Eichenholz, Sumach, Dividivi etc. Als starkfärbende Substanz und nicht etwa als Surrogat der Galläpfel verwendet man häufig Blauholz. Wie schon erwähnt, sind die hierbei stattfindenden chemischen Vorgänge noch keineswegs völlig aufgehellt. Nach BOSTOCK's (4) und VIEDT's (5) eingehenden Untersuchungen verbinden sich die Bestandtheile des Eisenvitriols in der Dinte mit Gallus- und Gerbsäure, Schleim und Extractivstoffen, und zwar ist das Gallusgerbsaure Eisen der integrirende Bestandtheil der Dinten, während die Eisenverbindung des Schleims und der Extractivstoffe die Dinte unhaltbar machen und deshalb nach Möglichkeit zu beseitigen sind. Beim Mischen reiner Eisenvitriollösung einerseits mit Galläpfeltinctnr (oder Gerbsäure) tritt nach JACQUEMIN (6) weder eine Färbung noch eine Fällung ein, während andererseits mit Pyrogallussäure eine milchweisse Trübung hervorgerufen wird; beide Gemische färben sich jedoch durch Oxydation des Eisenoxyduls an der Luft tief dunkelblau.

Ueber das zweckmässigste relative Verhältniss von Eisenvitriol und Gerbsäure

gehen die Ansichten sehr auseinander; die Einen wollen ersteren, Andere letzteren Körper im Ueberschuss anwenden, wieder Andere möglichst äquivalente Mengen verarbeiten. Das Richtige scheint zu sein, lieber einen Ueberschuss von Gerbsäure anzuwenden und die dadurch erzeugte Neigung der Dinten zur Schimmelbildung durch antiseptisch wirkende Körper wie Carbolsäure, Salycilsäure, Chininsulfat etc. aufzuheben. — Mit dem Namen Alizarindinte belegt man ein Präparat, das sich von den gewöhnlichen Gerbsäure-Dinten nur dadurch unterscheidet, dass der in jenen vorhandene Niederschlag hier durch eine Säure, meistens Essigsäure, seltener Schwefelsäure, in Lösung gebracht ist, und dass man das Oxydiren der Eisensalze innerhalb der Flüssigkeit zu vermeiden sucht. Man kann in Folge dessen den Zusatz an Verdickungsmitteln wesentlich reduciren und erhält somit viel leichter und schöner fliessende Dinten. — Von Alizarin ist in denselben fast ausnahmslos keine Spur vorhanden, wohl aber setzt man denselben, da sie ziemlich schwach gefärbt aus der Feder fliessen und erst beim Verdunsten der Säure resp. Bindung derselben durch den Kalk des Papiers, sowie durch Oxydation auf dem Papier nachdunkeln, tingirende Flüssigkeiten wie Indigschwefelsäure oder seltener Anilinfarbstoffe zu.

Recepte für Gerbsäure-, Gerbsäure-blauholz- und sogen. Alizarindinten.

	Dinte nach LEWIS	Dinten nach BOLLEY		
Eisenvitriol	1 Thl.	24	22	31
Campecheholz	1 „	—	—	—
Galläpfel (gestossen)	3 „	125	66	62
Gummi	1 „	24	19	31
Wein oder Essig	40 „	Wasser nach Bedarf.		

	Normaldinten nach VIEDT	Schreibdinten	sogen. Alizarindinte
Gerbsäure-Extract von 5°	1 Liter	0·66 Liter	1 Liter
Eisenvitriol	45 Grm.	45 Grm.	—
Gummi	20—30 Grm.	20—30 Grm.	—
Blauholz-Extract von 3°	—	0·33 Liter	—
Metallisches Eisen	—	—	9 Grm.
Indigo	—	—	6·25 Grm.
Conc. Schwefelsäure	—	—	25 Grm.
Kreide	—	—	1 „

Gerbsäurefreie, schwarze und blaue Dinten erhält man nach RUNGE's Vorschrift aus Blauholzabkochungen resp. Blauholzextrakt und neutralem chromsaurem Kali

Blauholz-Extrakt	2	kalt gemischt.
Einfach chromsaures Kali	10	
Wasser	100	

Dünnflüssige Blauholzdinte:

Lösung von Blauholz-Extrakt	110
Dextrin	20
Wasser	270
Alaun	18
Schwefelsäure	1·5
Gelbes chromsaures Kali	0·75

Die Schwefelsäure vor Zusatz von Alaun und chromsaurem Kali zuzugeben.

Ordinäre Blauholzdinte:

Blauholz-Extrakt	1100
Dextrin	30
Alaun	600
Wasser	80

Alaun zuletzt zuzusetzen.

Alle Blauholzdinten enthalten als färbendes Princip die Verbindung von Hämateïn mit Chromoxyd und zeichnen sich dadurch aus, dass sie, wie die sogen. Alizarindinte, klare, gefärbte Flüssigkeiten ohne darin suspendirte Niederschläge sind. In diesen Dinten lässt sich das Chromat durch vanadinsaures Ammoniak ersetzen.

Farbige Dinten sind sämmtlich gerbsäurefrei; sie sind mit Ausnahme der echten Indigocarmindinte viel weniger haltbar als die schwarzen Dinten.

Rothe Dinten bekommt man aus Fernambukholzabsud unter Zusatz von Zinnsalzen oder Alaun mit und ohne Weinsäure, ferner aus Carminlösung unter Zusatz von Ammoniak oder Zinnsalz und Alaun oder kohlensaurem Ammoniak und Alaun, sowie endlich durch Auflösen von Fuchsin in einem Gemisch von Weingeist und Wasser.

Blaue Dinten erhält man durch Lösen von Indigcarmin in Wasser oder durch Lösen von Berliner Blau (Ferrocyaneisen) in Oxalsäure.

Violette Dinten bereitet man durch Lösen von Methylviolett in einem Gemisch von Weingeist und Wasser oder durch Mischung von Indigo-Carmin und Cochenille-Carmin.

Gelbe Dinten werden durch Lösen von Pikrinsäure in Gummiwasser oder durch Auflösen von Gummigutti in verdünntem Weingeist, sowie endlich durch Auskochen von Gelbbeeren und Versetzen des Absuds mit Alaun und Gummi dargestellt.

Grüne Dinten können durch Mischung der oben genannten blauen Dinten mit Pikrinsäurelösung erhalten werden.

Zu den Schreibdinten haben wir noch zu zählen die Copir- und Hectographendinten, sowie die in feste Form gebrachten Dintenpulver und Dintenstifte.

Eine kritische Zusammenstellung verschiedener Dinten-Recepte hat WAGNER (7) gegeben.

Copirdinte ist eine solche, welche in Schriftzügen auf Papier gebracht längere Zeit einen gewissen Grad von Feuchtigkeit bewahrt. Man kann deshalb von dem Schriftoriginal durch Aufpressen von befeuchtetem Seidenpapier eine Copie auf dieses übertragen. Man erhält Copirdinten durch Eindicken von Blauholz- oder Alizarindinten unter Zusatz eines hygroskopischen Körpers wie Dextrin, Traubenzucker, Glycerin, Chlorcalcium etc.

Einfache Gallus-Copir-Dinte

Galläpfel	120
Eisenvitriol	30
Gummi	20
Traubenzucker	10
Wasser	1000

BÖTTCHER's Copirdinte ohne Gummi und Zucker

Alaun	1
Kupfervitriol	2
Campeche-Extrakt	4
Regenwasser	48

alles bis zur Lösung gekocht.

Hectographir-Dinten sind durch Zusatz von Glycerin oder Gummilösung sehr dickflüssig hergestellte Lösungen von Anilinfarbstoffen in Wasser oder wässrigem Weingeist. Dieselben haben die Eigenschaft, beim Auflegen eines mit denselben geschriebenen Schriftoriginals auf eine aus Leim und Glycerin gegossene Hectographenplatte in diese einzudringen. Durch Auflegen und Anpressen von weissem Papier auf die bedruckte Hectographenplatte kann man alsdann von der Platte nach einander 60—100 Copien des Originals nehmen.

Dintenpulver erhält man entweder durch Eindicken der Gallus- oder Blauholzdinten oder durch trocknes Mischen von Galläpfel- bezw. Blauholzextrakt mit Gummi, Eisenvitriol, Kupfervitriol, Alaun bezw. Gummi und chromsaurem Kali. Wasserlösliche Anilinfarben, namentlich das sogen. Nigrosin mit Gummi gemischt können auch als Dintenpulver benutzt werden. Die Pulver geben mit Wasser angerührt sofort Schreibdinten.

Dintenstifte sind meistens aus wasserlöslichen Anilinfarben unter Zusatz von Graphit und Porzellanerde hergestellt, auf feuchtem Papier schreiben sie schön violett.

2. Zeichen-Dinte (Tusche) wird in Form von Täfelchen oder Stangen in den Handel gebracht und zum Gebrauch mit Wasser angerieben, die vorzüglichste Sorte wird in China fabricirt. Sie besteht nach JAMETAT (8) aus einem Gemisch von feinpräparirtem Russ und einem Bindemittel. Der Russ wird durch Verbrennen von Erdöl oder verschiedenen Pflanzenölen gewonnen und soll als solcher den Geruch nach Moschus besitzen, weshalb nicht genügend feinem Russ oftmals Moschus nachträglich zugesetzt wird. Auch ein Zusatz von Campher wird nach Anderen gegeben. Als Bindemittel dient gewöhnlicher Leim oder Hausenblase. Die Erfindung der Tusche wird auf die Zeit von 2697—2597 v. Chr. zurückgeführt.

3. Lithographische Dinten dienen dazu, die mit ihnen beschriebenen oder bedruckten Stellen eines lithographischen Steines vor der Aetzung mit verdünnten Säuren zu schützen, so dass die Schriftstellen nach der Aetzung des Steins etwas erhaben werden und nun die ganze Platte wie ein Cliché benutzt werden kann. Die Dinten bestehen aus einem mit Oel oder Talg angerührten Gemisch von Kienruss, Wachs, Harzen, Kautschuk, Schellack etc.

Autographische oder Ueberdruck-Dinte hat im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die lithographische Dinte; nur ihre Verwendungsweise ist verschieden. Die Schriftzüge werden wie gewöhnlich auf Papier geschrieben, von dem Papier auf den Stein und von diesem dann wieder auf Papier übertragen. Für besonders feine Ueberdrucke wird zum Beschreiben mit der autographischen Dinte ein durch Anstrich von Gelatine, dann von dünnem Stärkekleister und zuletzt von Gummiguttlösung präparirtes, ungeleimtes Druckpapier verwendet. Für gewöhnlichen Ueberdruck genügt das übliche Schreibpapier.

4. Unauslöschliche oder Merkdinten dienen zum Zeichnen von Wäsche, weshalb sie in Wasser, Soda und Seifenlauge unlöslich sein müssen. Sie werden hauptsächlich erhalten durch Mischen von Gummilösung mit den leicht reducirbaren Salzen der edlen Metalle wie Gold, Platin, Silber, meist jedoch des letzteren mit oder ohne Zusatz von Pigmenten und reducirenden Stoffen. — Ausser diesen giebt es noch weniger wichtige Merkdinten, welche Indigo oder Anilinfarbstoffe enthalten. Besonders das aus Anilin mittelst vanadinsaurem Ammoniak auf dem Zeuge selbst erzeugte Anilinschwarz bildet eine dauerhafte Dinte dieser Art.

5. Druck- und Stempelfarben erhält man durch Mischen der schwarzen oder farbigen Pigmente (Russ, Carmin, Indigocarmin, Chromgelb etc.) mit Glycerin oder einem trocknenden Oele.

6. Sympathetische Dinten haben die Eigenschaft auf dem Schreibgrunde nach dem Eintrocknen nicht sichtbar zu sein, sondern erst beim Erwärmen oder beim Behandeln mit gewissen chemischen Reagentien hervorzutreten. — Es giebt eine grosse Zahl hierhergehöriger Flüssigkeiten: z. B. Schriftzüge mit salpetersaurer Eisenoxydlösung werden mit Rhodankaliumlösung roth, solche mit Blutlaugensalzlösung geschrieben färben sich mit Eisenchlorid blau, solche mit Kobaltsolution auf rosa Papier geschrieben werden beim Erwärmen dunkelblau etc. H. SCHMIDT (9) empfiehlt Thonerdechlorat in Verbindung mit basischen Anilin-

farben. Die älteste von OVID erwähnte sympathetische Schrift wurde mit Milch hergestellt und durch Anblasen mit Russ sichtbar gemacht, da der Russ auf der eingetrockneten Milch, nicht aber auf dem glatten Schreibgrund haftete. — Alle sympathetischen Dinten können sichtbar gemacht werden, indem man das beschriebene Papier auf eine erhitzte Metallplatte drückt, bis es schwach gebräunt wird; im Uebrigen müssen behufs Nachweisung bestimmter sympathetischer Schriftzüge die speciellen farbenbildenden Reagentien zur Anwendung gebracht werden.

7. Dinten-Specialitäten werden fabricirt zum Beschreiben von Elfenbein, Holz, Leder, Metallen, Seide, Wolle, Glas etc., doch können dieselben hier nur erwähnt werden, es gehören hierher auch die in der Kalligraphie verwendeten Dinten mit Metallglanz, welche man durch Verreiben der in Blattform ausgeschlagenen oder zu Staub zermahlenen Metalle mit Gummiwasser erhält.

E. HERBST. C. ENGLER.

Diphenylverbindungen. Unter »Diphenylverbindungen« sind sämmtliche Kohlenwasserstoffe beschrieben, welche das Radikal, Phenyl C_6H_5' zweimal in Kohlenstoffbindung enthalten.

Diphenyl,*) $C_6H_5 \cdot C_6H_5$. Der Kohlenwasserstoff, welcher in geringen Mengen im Steinkohlentheer (83) vorkommt, wurde zuerst durch Einwirkung von Natrium

*) 1) FITTIG, Ann. 132, pag. 202 u. ff. 2) BERTHELOT, Ann. 142, pag. 252. 3) BRÖNNER, Ann. 151, pag. 50. 4) ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ann. 196, pag. 48. 5) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 203, pag. 118 u. ff. 6) SMITH, Ber. 12, pag. 722. 7) SCHULTZ, Ann. 174, pag. 201 u. ff. 8) KRAMERS, Ann. 189, pag. 142. 9) PFANNKUCH, J. pr. Chem. [II] 6, pag. 106. 10) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 207, pag. 338. 11) RUOFF, Ber. 9, pag. 1491. 12) SCHULTZ, SCHMIDT u. STRASSER, Ann. 207, pag. 348 u. ff. 13) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 203, pag. 123. 13a) Dies., Ann. 207, pag. 320 u. ff. 14) LÜDDENS, Ber. 8, pag. 870. 14a) HÜBNER, Ann. 209, pag. 239 u. ff. 15) LOSANITSCH, Ber. 4, pag. 405. 16) HOFMANN, Jahresber. 1862, pag. 344. 17) ZIMMERMANN, Ber. 13, pag. 1963. 18) OSTEN, Ber. 7, pag. 173. 19) ZININ, J. pr. Chem. 36, pag. 93; Ann. 85, pag. 328; 137, pag. 376. 20) WALD, Ber. 10, pag. 137. 21) CLAUS u. RISLER, Ber. 14, pag. 86. 22) LAUBENHEIMER, Ber. 8, pag. 1625. 23) GABRIEL, Ber. 9, pag. 1407. 24) STRAKOSCH, Ber. 5, pag. 236. 25) MICHLER u. PATINSON, Ber. 14, pag. 2161; 17, pag. 115. 26) ZIMMERMANN, Ber. 13, pag. 1860. 27) WALD, Ber. 10, pag. 137. 28) GRIESS, Jahresber. 1864, pag. 435; 1866, pag. 461. 29) ENGELHARDT u. LATSCHINOW, Z. Chem. 1871, pag. 260; BEILSTEIN, pag. 1237. 30) GABRIEL und DEUTSCH, Ber. 13, pag. 386. 31) FITTIG, Ann. 132, pag. 209. 32) GABRIEL und DAMBERGIS, Ber. 13, pag. 1408. 33) GRIESS, Ber. 14, pag. 300. 34) LÜDDENS, Ann. 209, pag. 348. 35) Ders., Ann. 207, pag. 347 u. 351. 36) LATSCHINOW, BEILSTEIN's Handbuch, pag. 1312 u. 1313. 37) BARTH, Ann. 156, pag. 93; BARTH u. SCHREDER, Ber. 11, pag. 1332; J. pr. Chem. 19, pag. 22. 38) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 207, pag. 334—48. 39) MAGATI, Ber. 13, pag. 224. 40) SCHULTZ, SCHMIDT u. STRASSER, Ann. 207, pag. 357—360. 41) LINKE, J. pr. Chem. 8, pag. 44. 42) HERZIG, Ber. 13, pag. 2234. 43) BARTH u. SCHREDER, Ber. 11, pag. 1336. 44) MÖHLAU, J. pr. Chem. 19, pag. 381. 45) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 503. 46) BENEDIKT, Wien. Monatsh. I, pag. 349. 47) SCHREDER, Ber. 5, pag. 572. 48) LIEBERMANN, Ann. 169, pag. 221 u. ff. 49) EWALD, Ber. 11, pag. 1623. 50) FISEHER, Ber. 8, pag. 158. 51) HOFMANN, Ber. 11, pag. 801—802. 52) LIEBERMANN u. BURG, Ber. 9, pag. 1887. 53) HOFMANN, Ber. 11, pag. 329. 54) BARTH u. GOLDSCHMIDT, Ber. 12, pag. 1237. 55) BARBIER, Ber. 7, pag. 1548. 56) CARNELLEY, Jahresber. 1876, pag. 419. 57) Ders., Jahresber. 1880, pag. 441. 58) ZINKE, Ber. 4, pag. 396. 59) LONGUINE, Ber. 4, pag. 514. 60) CARNELLEY, Jahresber. 1877, pag. 384. 61) SCHULTZ, Ber. 17, pag. 463. 62) GOLDSCHMIDT, Ber. 11, pag. 1624. 63) MELMS, Ber. 3, pag. 554. 64) JACOBSEN 14, pag. 2112. 65) OLIVERI, Ber. 15, pag. 1577. 66) SCHMITZ, Ann. 193, pag. 120. 67) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 203, pag. 131. 68) SCHULTZ, Ann. 174, pag. 213. 69) DOEBNER, Ann. 172, pag. 109. 70) FITTIG u. OSTERMAYER, Ann. 166, pag. 361.

auf Brombenzol (1) dargestellt. Er entsteht ausserdem neben anderen Produkten beim Erhitzen von benzoesauren Salzen (3) oder von Phtalsäureanhydrid (4) mit Kalk, ferner beim Durchleiten von Benzol (2) durch ein glühendes Rohr.

Zur Darstellung (5) wird ein eisernes Rohr in einem schief gestellten HOFMANN'schen Gasofen erhitzt. Am oberen Ende des Rohres befindet sich ein Scheidetrichter, aus welchem alle 3 Sekunden ein Tropfen Benzol in das Rohr fällt. Das andere Ende des Rohres mündet in eine auf dem Wasserbade befindliche Vorlage, aus deren Tubulus ein Glasrohr in einen nach abwärts gerichteten Kühler führt. Ausbeute 50—60 % des Benzols. Auch Durchleiten von Benzol mit Zinntetrachlorid (6) ist empfohlen worden.

Das Diphenyl (7) krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, monoklinen (5) Blättern, welche bei 70·5° schmelzen. Es siedet bei 254°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem. Durch Chromsäure wird es in essigsaurer Lösung zu Benzoesäure oxydirt.

Chlordiphenyle. Durch direktes Chloriren von Diphenyl bei Gegenwart von Antimonpentachlorid entsteht o- und p-Chlordiphenyl neben Dichlordiphenyl. Durch anhaltendes Chloriren bei Gegenwart von Jod wird Perchlordiphenyl gebildet.

Chlordiphenyl, $C_6H_5C_6H_4Cl$, o-Chlordiphenyl (8). Monokline, bei 34° schmelzende Pyramiden. Siedep. 267—268°.

p-Chlordiphenyl (7, 8). Dünne, bei 75·5° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 282°.

m-Chlordiphenyl (9) soll bei 89° schmelzen.

p-Dichlordiphenyl (8), $C_6H_4ClC_6H_4Cl$, auch aus Benzidin und Diphenol (10) neben Pentachlordiphenyl entstehend. Bildet bei 148° schmelzende Nadeln. Siedep. 315°.

Pentachlordiphenyl (10), $C_{12}H_5Cl_5$. Seideglänzende, bei 179° schmelzende Nadeln. Es siedet oberhalb 360°.

Perchlordiphenyl (11), $C_6Cl_5 \cdot C_6Cl_5$. Glänzende, bei 270° noch nicht schmelzende Körner.

Diphenyldodekachlorid (93), $C_{12}H_{10}Cl_{12}$. Durch längeres Einleiten von Chlor in Benzol entsteht eine in diamantglänzenden, regulären Octaëdern krystallisirende Substanz, welche vielleicht als obiges Diphenylderivat anzusprechen ist.

Bromdiphenyle. Durch Bromiren von Diphenyl, gelöst in Schwefelkohlenstoff, entsteht p-Brom- und Dibromdiphenyl.

o-Bromdiphenyl (12), $C_6H_5C_6H_4Br$, aus o-Amidodiphenyl dargestellt, ist ein bei 296—298° siedendes Oel. Riecht den Orangen ähnlich.

71) FITTIG u. SCHMITZ, Ann. 193, pag. 115. 72) ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ann. 196, pag. 47 u. ff. 73) SCHULTZ, Ann. 203, pag. 95 u. ff. 74) FITTIG u. HUMMEL, Ann. 193, pag. 128. 75) GRAEBE u. MENSCHING, Ber. 13, pag. 1302. 76) OSTERMAYER, Ber. 7, pag. 1091. 77) SCHULTZ, Ann. 196. pag. 18 u. ff. 78) Ders., Ann. 203, pag. 105 u. ff. 79) GRIESS, Ber. 7, pag. 1609. 80) FITTIG u. GEBHARD, Ann 193, pag. 155. 81) FITTIG u. LIEPMANN, Ann. 200, pag. 9. 82) SCHULTZ, Ber. 17, pag. 463. 83) SCHULZE, Ber. 17, pag. 1203. 84) FRIEDEL u. CRAFTS, Ber. 17, pag. 228. 85) JULIUS, Ber. 17 [R], pag. 287. 86) FOCK, Jahresber. 1882, pag. 467. 87) CLAUS u. RISLER, Ber. 14, pag. 86. 88) STERN, Ber. 17, pag. 379; BANDROWSKI, Ber. 17, pag. 1181. 89) WEBER u. SÖLLSCHER, Ber. 16, pag. 884. 90) DOEBNER, Ber. 9, pag. 271. 91) BARTH u. SCHREDER, Wien. Monatsh. 5, pag. 589. 92) BENEDIKT u. JULIUS, Wien. Monatsh. 5, pag. 177; Ber. 17 [R], pag. 285. 93) SCHÜPPHAUS, Ber. pag. 2256. 94) WILL u. ALBRECHT, Ber. 17, pag. 2105. 95) BARTH u. SCHREDER, Ber. 16, 419. 96) STRASBURGER, Ber. 16, pag. 2347. 97) CLAUS u. HEMMAN, Ber. 16, pag. 1759. ahresber. 1882, pag. 722.

p-Bromdiphenyl. Lamellen, welche bei 89° schmelzen. Siedep. 310°.

p-Dibromdiphenyl (1), $C_6H_4Br \cdot C_6H_4Br$, auch aus Benzidin dargestellt, krystallisirt in dünnen, monoklinen (13) Prismen, welche bei 164° schmelzen. Siedep. 360°.

p-Dijoddiphenyl, $C_6H_4J \cdot C_6H_4J$, aus Benzidin dargestellt, bildet kleine, bei 202° schmelzende Krystalle.

Nitrodiphenyle. Nitrodiphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4NO_2$. Die o- und p-Verbindung entstehen durch Nitriren von Diphenyl.

Zu ihrer Darstellung (14) werden 15 Grm. Diphenyl mit 60 Grm. Eisessig erwärmt, die auf 60° abgekühlte Lösung mit einem Gemisch von 48 Grm. rauchender Salpetersäure und 48 Grm. Eisessig versetzt. Die p-Verbindung krystallisirt zuerst aus, während die o-Verbindung sich in den letzten Mutterlaugen findet.

o-Nitrodiphenyl (12, 14, 14a) krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättern oder dicken Tafeln, welche bei 37° schmelzen und dem rhombischen System (86) angehören. Siedep. 320°.

p-Nitrodiphenyl krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, bei 113° schmelzenden Nadeln. Siedep. 340°. Liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzoesäure.

m-Nitrodiphenyl (7, 9) soll bei 86° resp. 157° schmelzen.

Dinitrodiphenyl (7), $C_{12}H_8(NO_2)_2$. Werden 3 Thle. Diphenyl mit 6 Thln. concentrirter Salpetersäure (1·45 spec. Gew.) und 1 Thle. concentrirter Schwefelsäure übergossen und gekocht, so entstehen zwei isomere Dinitroderivate, von denen die p-Verbindung am schwersten in Alkohol löslich ist.

p-Dinitrodiphenyl krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln.

o-p-Dinitrodiphenyl (12) bildet gelblich gefärbte, monokline (86) Nadeln, welche bei 93·5° schmelzen.

Tetranitrodiphenyl (15), $C_{12}H_6(NO_2)_4$, aus Diphenyl und Salpeterschwefelsäure gewonnen, ist amorph. Schmp. 140°.

Chlornitro- (10) und Bromnitrodiphenyle (7) entstehen durch Behandlung der Halogenverbindungen mit rauchender Salpetersäure. p-Bromdiphenyl liefert ein bei 173° schmelzendes p-p-Bromnitrodiphenyl und ein bei 65° schmelzendes p-Brom-o-Nitrodiphenyl.

Amidodiphenyle. Amidodiphenyl, $C_6H_5C_6H_4NH_2$. Die o- und p-Verbindung werden durch Reduction der betreffenden Nitroderivate mit Zinn und Eisessig resp. Salzsäure erhalten.

o-Amidodiphenyl (14, 14a). Bei 44—45° schmelzende Base. Durch Behandlung des o-Nitrodiphenyls mit Zinn und Salzsäure entsteht ein bei 48° schmelzendes Amidochlordiphenyl.

p-Amidodiphenyl (7, 14a), Xenylamin, findet sich in den hochsiedenden Oelen (16), welche bei der Anilinfabrikation erhalten werden. Glänzende, bei 149° schmelzende Blättchen.

Das schwefelsaure Salz, $(C_{12}H_9NH_2)_2SO_4H_2$, ist sehr schwer löslich in Wasser. Durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht das in langen, unter 100° schmelzenden Nadeln krystallisirende Diäthyl-p-Amidodiphenyl (16), welches mit Jodmethyl ein Ammoniumsalz bildet. Die Derivate des p-Amidodiphenyls mit Säureradikalen krystallisiren meistentheils gut.

Formylamidodiphenyl (17), $C_6H_5C_6H_4NHCOH$. Mikroskopische, bei 172° schmelzende Nadeln.

Acetylamidodiphenyl (14a, 18), $C_6H_5C_6H_4NHCOCH_3$. Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 167°.

Benzoylamidodiphenyl (14a, 17), $C_6H_5C_6H_4NHCOC_6H_5$. Schmp. 226°. Die durch Salpetersäure entstehende Nitroverbindung geht durch Reductionsmittel in ein Amidin über.

Diphenylurethan (17), $C_6H_5C_6H_4NHCOOC_2H_5$, bildet bei 110° schmelzende Nädelchen und geht durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in Diphenylcyanat über, welches kleine Nadeln bildet. Das Diphenylsenföl, $C_6H_5C_6H_4NCS$, aus dem Diphenylthioharnstoff dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 58° schmelzenden Nadeln.

Nitroamidodiphenyle (7), $C_6H_4NO_2C_6H_4NH_2$, entstehen durch Reduction der entsprechenden Dinitroverbindungen mit Schwefelammonium. p-Nitroamidodiphenyl bildet rothe, bei 198° schmelzende Nadeln. o-Nitro-p-Amidodiphenyl rothe, bei 97—98° schmelzende monokline Säulen (86). Letzteres liefert gut krystallisirende Salze.

Diamidodiphenyle, $C_6H_4NH_2 \cdot C_6H_4NH_2$. Es existiren zwei isomere Verbindungen, welche durch Reduction der entsprechenden Dinitrodiphenyle erhalten werden.

p-Diamidodiphenyl, Benzidin. Dasselbe entsteht neben Diphenylin durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol (19) und dementsprechend auch aus Azobenzol (19) und Azoxybenzol (19).

$$C_6H_5NH-NHC_6H_5 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2.$$

Als Ausgangspunkt zur Darstellung beider Basen dient das Azobenzol (13a). 70 Grm. desselben, in heissem Alkohol gelöst, werden am Rückflusskühler allmählich mit einer Lösung von 53 Grm. Zinn in concentrirter Salzsäure versetzt. Die Reactionsmasse wird durch Destillation vom Alkohol befreit, mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt. Das auf dem Filter bleibende, schwerlösliche Benzidinsalz wird durch Waschen mit Wasser gereinigt und durch Ammoniak zerlegt. Das Filtrat vom Benzidin wird mit Kalilauge zersetzt und die mit Aether extrahirte Base durch fractionirte Destillation in Anilin und das oberhalb 360° siedende Diphenylin gespalten.

Die Base krystallisirt in glänzenden, bei 122° schmelzenden (20) Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether. Durch Braunstein und Schwefelsäure wird sie zu Chinon oxydirt.

Die Salze krystallisiren gut. Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, wird durch Wasser in das basische Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, umgewandelt. Das Chromat (85), $C_{12}H_8(NH_2)_2H_2CrO_4$, ist ein schwer löslicher, tief blauer Niederschlag.

Substitutionsprodukte des Benzidins entstehen durch Einwirkung von Halogenen (21) auf die freie Base und durch Umwandlung von substituirtem Dinitrodiphenylen oder von substituirtem Hydrazobenzolen. Säurederivate (89) des Benzidins werden ebenfalls durch Einwirkung von Säuren resp. Säurechloriden auf Hydrazobenzol dargestellt.

m-Dichlorbenzidin (22, 82), $C_6H_3ClNH_2 \cdot C_6H_3ClNH_2$, krystallisirt in flachen, bei 163° schmelzenden Prismen.

p-Dichlorbenzidin (82), $C_{12}H_6Cl_2(NH_2)_2$, krystallisirt in glänzenden, dem Benzidin ähnlichen Blättchen. Schmp 60°.

m-Dibrombenzidin (23), $C_6H_3BrNH_2 \cdot C_6H_3BrNH_2$, bildet rhombische, bei 151·5—152° schmelzende Blättchen.

p-Dibrombenzidin (82), $C_{12}H_6Br_2(NH_2)_2$, krystallisirt in röthlichen, bei 108° schmelzenden Schuppen. Ein bei 83° schmelzendes Dibrombenzidin entsteht durch Reduction von Dibromdinitrodiphenyl.

Tetrabrombenzidin (86), $C_{12}H_4Br_4(NH_2)_2$. Feine Nadeln. Schmp. 284—286°.

Dinitrobenzidin (24), $C_{12}H_6(NO_2)_2(NH_2)_2$. Mikroskopische Krystalle, bei 300° noch nicht schmelzend.

Tetramethylbenzidin (25), $C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, entsteht durch Erhitzen von Dimethylanilin mit concentrirter Schwefelsäure und durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzidin in methylalkoholischer Lösung. Farblose, bei 195° schmelzende Krystalle.

Diäthylbenzidin, $C_{12}H_8(NHC_2H_5)_2$, ist ein bei 85° schmelzendes Produkt.

Tetråthylbenzidin (25), $C_6H_4N(C_2H_5)_2C_6H_4N(C_2H_5)_2$, analog der Methylverbindung erhalten, bildet weisse, bei 85° schmelzende Nadeln. Es vereinigt sich mit 2 Mol. Jodmethyl zu einer Ammoniumbase.

Acetylbenzidin (13a), $C_6H_4NH_2C_6H_4NHCOCH_3$. Lange, bei 199° schmelzende Nadeln.

Diacetylbenzidin (24), $C_{12}H_8(NHCOCH_3)_2$. Schwer lösliche, bei 317° schmelzende Nadeln.

Mit Oxalsäure, Harnstoff, Pthalsäure und Aldehyden sind analoge Verbindungen dargestellt worden.

o-p-Diamidodiphenyl (12), Diphenylin, $C_6H_4NH_2 \cdot C_6H_4NH_2$, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln Es siedet unzersetzt bei 363°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Das salzsaure Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, bildet Blättchen. Das schwefelsaure Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$, bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

Diacetyldiphenylin, $C_{12}H_8(NHCOCH_3)_2$, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 202°.

p-Azoxydiphenyl (26), $(C_6H_5 \cdot C_6H_4N)_2O$, durch Kochen von p-Nitrodiphenyl mit alkoholischem Kali dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in gelblichen, bei 205° schmelzenden Schuppen.

p-Dinitroazoxydiphenyl (27), $[C_6H_4(NO_2) \cdot C_6H_4N]_2O$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf p-Dinitrodiphenyl erhalten, scheidet sich aus siedendem Anilin als ziegelrothes, krystallinisches Pulver ab, welches bei 255° schmilzt.

p-Azodiphenyl (26), $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2N_2$, wird am besten durch Oxydation von Hydrazodiphenyl mit Eisenchlorid dargestellt und krystallisirt aus Benzol in orangerothen Plättchen, welche bei 249—250° schmelzen. Als Dinitroazodiphenyl (27) ist vielleicht ein durch Natriumamalgam aus o-p-Dinitrodiphenyl dargestelltes Reductionsprodukt anzusehen. Gelbes, bei 187° schmelzendes Pulver.

p-Hydrazodiphenyl (26), $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2(NH)_2$, entsteht durch Erhitzen von Azoxydiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100°. Krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden, bei 247° schmelzenden Plättchen.

Tetrazodiphenylnitrat (28), $C_{12}H_8N_2 \cdot N_2(NO_3)_2$, wird durch Behandlung von salpetersaurem Benzidin mit salpetriger Säure dargestellt, und bildet gelblichweisse, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Nadeln. Es liefert beim Kochen mit Wasser γ-Diphenol.

Das schwefelsaure Salz bildet weisse Nadeln, das Perbromid, $C_{12}H_8N_4Br_6$, orangegelbe Krystalle. Letzteres wird durch wässriges Ammoniak in Tetrazodiphenylimid, $C_{12}H_8N_6$, übergeführt. Gelbliche, explosive Blättchen.

Diphenylsulfonsäure (29), $C_6H_5C_6H_4SO_3H$. Zur Darstellung wird 1 Thl. Diphenyl mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt, und die wässrige Lösung des Produktes mit Kupferoxyd gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Kupfersalz der Monosulfosäure aus, während leicht lösliches disulfosaures Kupfer in der Mutterlauge zurückbleibt. Freie Säure nicht bekannt. Die Salze krystallisiren meistens gut.

Der Aethyläther (30), $C_6H_5 \cdot C_6H_4SO_3C_2H_5$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt, bildet farblose, bei 73—74° schmelzende Nadeln. Diphenylsulfonsäurechlorid (30), $C_6H_5C_6H_4SO_2Cl$, krystallisirt aus Eisessig in gelb gefärbten, bei 115° schmelzenden Krystallen. Dasselbe liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das

Diphenylsulfhydrat (30), $C_6H_5C_6H_4SH$, welches eine weisse, bei 110—111° schmelzende Masse bildet. Die Bleiverbindung desselben giebt bei der trocknen Destillation Diphenylsulfid, $(C_6H_5C_6H_4)_2S$, in glänzenden, bei 171—172° schmelzenden Blättern krystallisirend, welches durch Oxydation in Diphenylsulfon, $(C_6H_5C_6H_4)_2SO_2$, übergeführt wird.

p-Diphenyldisulfonsäure (29, 31), $C_6H_4 \cdot C_6H_4(SO_3H)_2$, entsteht durch Auflösen von Diphenyl in heisser Schwefelsäure und bildet lange, prismatische,

bei 72·5° schmelzende Krystalle, welche an der Luft zerfliessen. Durch Schmelzen mit Kali entsteht p-Diphenol. Die sehr beständigen Salze sind krystallinisch. Das Kaliumsalz giebt beim Erhitzen mit Chlorcalcium einen krystallinischen Niederschlag, schwer löslich, selbst in siedendem Wasser.

Das Chlorid (30), $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$, krystallisirt in glasglänzenden Prismen. Es schmilzt bei 203° unter Bräunung. Durch Salpeterschwefelsäure wird es in ein Nitroprodukt übergeführt (32). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in

Diphenyldisulfhydrat (30), $C_{12}H_8(SH)_2$, umgewandelt, welches aus siedendem Alkohol in farblosen, bei 176° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Diamidodiphenylsulfonsäure (33), $C_{12}H_6(NH_2)_2\cdot(SO_3H)_2$. Durch Erhitzen von Benzidin mit rauchender Schwefelsäure auf 107° erhalten, krystallisirt in kleinen, weissen, vierseitigen Blättchen. Schwer löslich, selbst in kochendem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Oxydiphenyle, $C_6H_5C_6H_4OH$. p-Oxydiphenyl (34) wird durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefelsaures p-Amidodiphenyl gewonnen. Es bildet dünne, farblose, bei 151—152° schmelzende Blättchen. Mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Nitro- und Amidoderivate des p-Oxydiphenyls sind aus Amidonitrodiphenylen durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellt worden.

Oxydiphenyl (36) entsteht durch Schmelzen von diphenylsulfosaurem Kali mit Aetzkali und krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln oder Blättchen. Schmp. 164—165°. Siedep. 305—308°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Benzoylverbindung schmilzt bei 152°. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Oxydiphenylmono- und Disulfonsäure.

Dioxydiphenyl, Diphenol, $C_6H_4OH\cdot C_6H_4OH$, ist in vier Modificationen bekannt.

α-Diphenol (37) entsteht neben β-Diphenol, welches in geringerer Menge gebildet wird, und neben Salicylsäure, Oxybenzoesäure etc. beim Schmelzen von Phenol mit Kali. Es ist in Wasser leichter löslich als die β-Verbindung, wodurch die Trennung bewirkt wird. Lange, weisse Nadeln, welche bei 123° schmelzen. Ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, schwer in kaltem, leicht in Alkohol. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau.

Der Dimethyläther, $C_6H_4(OCH_3)\cdot C_6H_4(OCO_3)$, siedet zwischen 310 und 320°. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht α-Diphenolsulfonsäure.

β-Diphenol (37) bildet kleine, flimmernde Blättchen, welche bei 190° schmelzen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt.

Der Dimethyläther krystallisirt.

γ-Diphenol (38). p-Dioxydiphenyl entsteht durch Schmelzen von Diphenyldisulfonsäure mit Aetzkali, durch Kochen von Tetrazodiphenylsulfat mit Wasser und durch Destillation von Dioxyphenylbenzoesäure mit Kalk. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 272° schmelzen. Siedepunkt oberhalb 360°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure, welche eine Spur Untersalpetersäure enthält, ist es mit blauer Farbe löslich.

Diacetyl-γ-Diphenol, bildet bei 159—160° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht Diphenoldisulfosäure; Tri- und Tetraphenolsulfosäure werden durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Tetrazodiphenylsulfat erhalten. Chlor und Brom führen das in Eisessig gelöste γ-Diphenol in Tetrachlor- und Tetrabromdiphenol (39) über, von denen ersteres bei 233°, letzteres bei 264° schmelzende Krystalle bildet. Beide werden in Eisessiglösung durch rauchende Salpetersäure in chinonartige Körper umgewandelt.

δ-Diphenol, o-p-Dioxydiphenyl (40). Dasselbe wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylin (40), und durch Schmelzen von o- resp. p-Phenolsulfosäure (41, 42) mit Kali dargestellt. Es krystallisirt in weissen, bei 261° schmelzenden Nadeln oder Prismen, welche dem monoklinen System angehören. Siedep. 342°. In kochendem Wasser wenig, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetyl-δ-Diphenol bildet bei 94° schmelzende Blätter.

o-Diamidodiphenetol (44), $C_6H_3(OC_2H_5)NH_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)NH_2$, durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Hydrazophenetol dargestellt, bildet farblose Nadeln oder Blättchen, welche bei 117° schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Salze krystallisiren meist gut.

Perchlordiphenol (89), $C_6Cl_4OH \cdot C_6Cl_4OH$, wird durch Erhitzen von Perchlordiphenyl mit alkoholischem Natronhydrat auf 140—160° erhalten, und krystallisirt aus Benzol in dicken, quadratischen Tafeln, welche bei 233·5—234·5° schmelzen. Leicht löslich in Ammoniak und in Alkalien.

Dimethyläther, $C_6Cl_4OCH_3 \cdot C_6Cl_4OCH_3$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 226° schmelzenden Nadeln.

Diacetat, $C_{12}Cl_8(OCOCH_3)_2$, wird aus Alkohol in spiessigen Krystallen abgeschieden, welche bei 193—194° schmelzen.

Tetraoxydiphenyl, $C_{12}H_6(OH)_4$, existirt in drei Modificationen.

Dibrenzcatechin (43), $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$, durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf α-Diphenoldisulfosäure dargestellt, bildet ein leicht zersetzbares, krystallinisches Produkt. Schmp. 84°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrau, durch Zusatz von verdünnter Soda dunkelblau, dann violett und endlich roth gefärbt.

Diresorcin (45, 46, 92), $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O$, entsteht in geringen Mengen beim Schmelzen von Resorcin mit Natron und bildet lange Nadeln, welche bei 310° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem. Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung entsteht Hexabromdiresorcin, welches ein bei 259° schmelzendes Tetracetylderivat liefert. Durch Reduction von Tribromresochinon (46), $C_6HBr_3O_2$, ist ein Tetrabromdiresorcin erhalten worden, dessen Tetracetylderivat bei 195° schmilzt.

Dihydrochinon (91), $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$, entsteht neben andern Produkten (δ-Hexaoxydiphenyl und Oxyhydrochinon) beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron und krystallisirt aus Wasser in farblosen, verwachsenen Blättchen, welche bei 237° unter Bräunung schmelzen. Der Geschmack ist rein süss. Bei vorsichtigem Zusatz von verdünntem Eisenchlorid zu der verdünnten wässrigen Lösung des Dihydrochinons wird Dichinhydron, $C_{12}H_8O_4$ resp. $C_{24}H_{16}O_8$, in Form von blauviolett, bisweilen grünlich schillernden Nädelchen abgeschieden. Durch Einwirkung von überschüssigem Eisenchlorid wird Dichinon, $C_{12}H_6O_4$, erhalten, welches in strohgelben, bei 186—187° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Sappanin (47), $C_{12}H_6(OH)_4 + 2H_2O$, entsteht neben Rersorcin und Brenzcatechin beim Schmelzen des Sappaholzextractes mit Kali. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Blättern, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei höherer Temperatur fast unzersetzt destilliren. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird es in Trinitroresorcin, durch Erhitzen mit Zinkstaub in Diphenyl übergeführt.

Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(OH)_6$, existirt in vier isomeren Modificationen.

α-Hexaoxydiphenyl (48), $C_6H_2(OH)_3 \cdot C_6H_2(OH)_3$. Zur Darstellung wird sein Tetramethyläther, das Hydrocörulignon (2 Grm.) mit dem sechsfachen Volumen Salzsäure zwei Stunden auf 180—200° erhitzt, das krystallinische Produkt abfiltrirt und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlaugen können durch Schütteln mit Aether von dem gelöst bleibenden befreit werden.

Es bildet silberglänzende Blättchen, welche in Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich sind. Von überschüssigem Alkali wird es mit prachtvoll blauvioletter Farbe aufgenommen. Das Acetylderivat schmilzt bei 145°.

Tetramethylhexaoxydiphenyl, Hydrocörulignon (48), $C_{12}H_4(OH)_2(OCH_3)_4$. Dasselbe wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cörulignon, welches in siedendem Wasser suspendirt ist, oder durch Kochen desselben mit Zinkstaub und Salzsäure und mehrfaches Umkrystallisiren des erhaltenen Produktes aus siedendem Alkohol dargestellt. Rhombische Prismen, welche gegen 190° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser und Aether wenig löslich, leichter in Benzol und Alkohol. Durch Oxydationsmittel wird es leicht in Cörulignon umgewandelt. Es löst sich in Alkalien und bildet gelb gefärbte Salze (49). Durch concentrirte Schwefelsäure (50) wird es in einen kohlenstoffärmeren Körper, vielleicht Trimethylhexaoxydiphenyl, übergeführt.

Das Diacetylderivat schmilzt bei 217—225°.

Hexamethylhexaoxydiphenyl (49), $C_{12}H_4(OCH_3)_6$. Durch Erhitzen von Hydrocörulignonkalium mit methylschwefelsaurem Kali dargestellt, bildet seideglänzende, bei 126° schmelzende Nadeln.

Teträthylhexaoxydiphenyl (51), $C_{12}H_4(OH)_2(OC_2H_5)_4$. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Aethylcörulignon mit schwefliger Säure dargestellt, wird aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 176° schmelzenden Krystallen abgeschieden.

Tetraoxydiphenochinon (52), $C_{12}H_4(OH)_4O_2$, entsteht durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Hexaoxydiphenyl mit alkoholischer Jodlösung:

$$C_{12}H_4(OH)_6 + 2J = C_{12}H_4(OH)_4O_2 + 2JH.$$

Mikroskopische, blaue Nädelchen, welche in Alkalien mit prachtvoll blauer Farbe löslich sind. Di- und Trimethyläther des Tetraoxydiphenochinons entstehen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cörulignon.

Tetraoxydiphenochinontetramethyläther, Cörulignon, Cedriret (48, 53), $\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_2 \\ C_6H_2(OCH_3)_2 \end{matrix} O_2$. Die Verbindung entsteht durch Oxydation von Pyrogallussäuredimethyläther (53):

$$2C_6H_3\begin{matrix}(OCH_3)_2 \\ OH\end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_2 \\ | \\ C_6H_2(OCH_3)_2 \end{matrix} O_2.$$

Die Umwandlung wird durch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Eisenchlorid bewirkt, am besten jedoch durch Behandlung des in Eisessig gelösten Aethers mit Kaliumbichromat. Da der Pyrogallussäuredimethyläther ein Bestandtheil der aus Buchenholz oder Birkenholz dargestellten rohen Essigsäure ist, so kann das Cörulignon durch direkte Oxydation dieser Säure mit Kaliumbichromat dargestellt werden. Zur Reinigung wird es bei 30° in Phenol gelöst und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. Cörulignon bildet stahlblaue Nadeln, welche im durchfallenden Lichte dunkelrothbraun erscheinen. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit kornblumenblauer Farbe löslich; es entstehen dabei methylärmere Verbindungen. Durch concentrirte Chromsäurelösung und concentrirte Salpetersäure wird es zerstört,

in letzterem Falle unter Bildung von Oxalsäure. Auch Alkalien wirken zersetzend ein. Reductionsmittel liefern Hydrocörulignon.

Tetraoxydiphenochinontetraäthyläther (51), $C_{12}H_4(OC_2H_5)_4 \cdot O_2$, durch Oxydation von Pyrogallussäurediäthyläther mit Eisessig und Kaliumbichromat dargestellt, bildet goldgrüne Prismen, welche in durchfallendem Lichte carmoisinroth erscheinen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. In concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich.

β-Hexaoxydiphenyl (54), $C_{12}H_4(OH)_6$, wird durch Schmelzen von Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, mit überschüssigem Aetzkali dargestellt und der angesäuerten Schmelze mit Aether entzogen. Es krystallisirt aus Wasser in schwach grau gefärbten Nadeln, wird beim Erhitzen gegen 250° schwarz und schmilzt bei höherer Temperatur. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung wird durch Aetzkali zuerst blauviolett, dann blutroth und endlich gelbbraun gefärbt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Diphenyl gebildet. Das Acetylderivat bildet harte, bei 170° schmelzende Prismen.

γ-Hexaoxydiphenyl (54), $C_{12}H_4(OH)_6$, entsteht neben dem vorigen, beim Schmelzen von Ellagsäure mit Aetznatron, und wird auch durch Behandlung der Ellagsäure mit Natriumamalgam erhalten. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln, welche an der Luft bald grau werden. Auf 230° erhitzt wird es schwarz. In Wasser schwerer löslich als die β-Verbindung, ziemlich leicht in Alkohol löslich, wenig in Aether und Benzol. Die Lösung wird durch Kali blutroth, dann smaragdgrün, endlich gelb gefärbt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Diphenyl.

δ-Hexaoxydiphenyl (91), $C_{12}H_4(OH)_6$, entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen, welche an der Luft rasch blau, dann schwarz werden. Gegen 290° wird es unter Verkohlung zersetzt. Das Acetylderivat schmilzt bei 172°.

Homologe des Diphenyls mit einwerthigen Radikalen.

Methyldiphenyl, Phenyltolyl, $C_6H_5C_6H_4CH_3$. Aus Brombenzol, flüssigem Bromtoluol (55) und Natrium ist ein bei 258—260° siedendes Phenyltolyl dargestellt, jedoch nicht näher untersucht worden.

p-Phenyltolyl, analog dem vorigen aus p-Bromtoluol (56) dargestellt, sowie beim Durchleiten (57) von Benzol und Toluol durch ein rothglühendes Rohr erhalten, ist eine farblose, zwischen 263° und 267° siedende Flüssigkeit, welche bei —2° erstarrt. Spec. Gew. = 1·015 bei 27°. Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht neben einem flüssigen ein festes

Nitrophenyltolyl, $C_{13}H_{11}NO_2$, welches bei 141° schmelzende Krystalle bildet.

Dinitrophenyltolyl, $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. Durch Einwirkung von Salpeter- und Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in weissen, bei 153—157° schmelzenden Nadeln.

Amidophenyltolyl, $C_{13}H_{11}(NH_2)$. Durch Reduction der Nitroverbindung entstehend, bildet bei 93—97° schmelzende Nadeln.

Dimethyldiphenyl, Ditolyl (58, 59), $C_6H_4CH_3 \cdot C_6H_4CH_3$. Durch Behandlung von flüssigem Bromtoluol mit Natrium entsteht ein bei 272—277° siedendes Ditolyl (59). Aus rohem Bromtoluol (60) entsteht festes p-Ditolyl und zwei flüssige, welche bei 270—280° resp. 280—290° sieden, und sämmtlich als Endprodukt der Oxydation Terephtalsäure liefern. Durch Ueberführung von Azotoluolen (61) in Tolidine und Behandlung derselben mit salpetriger Säure sind

drei Ditolyle dargestellt worden. Das dem o-Azotoluol entsprechende Ditolyl siedet bei 280—281°, das aus o-Toluolazo-m-Toluol dargestellte bei 270°. Beide geben bei der Oxydation Isophtalsäure. Das aus dem p-Azotoluol erhaltene Ditoly krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln oder Blättern, welche bei 91° schmelzen. p-Ditolyl (58, 59), aus p-Bromtoluol mit Natrium dargestellt, krystallisirt aus Aether in glänzenden, monoklinen Prismen, welche bei 121° schmelzen.

Diamidoditolyl, Tolidin, $C_6H_3NH_2CH_3 \cdot C_6H_3NH_2CH_3$. Die Tolidine sind aus Azo- resp. Hydrazotoluolen dargestellt worden.

o-Tolidin (61), aus o-Azotoluol dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 112° schmelzenden Blättchen. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

m-Tolidin (62) ist ein niedrig schmelzender, krystallinischer Körper, welcher mit Eisenchlorid eine blaue Färbung liefert.

p-Tolidin (61, 63) bildet silberglänzende Blättchen, welche bei 103° schmelzen. In heissem Wasser löslich, noch leichter in Alkohol.

o-m-Tolidin (61). Die freie Base ist nicht krystallinisch. Das salzsaure Salz bildet seideglänzende Nadeln.

Aus Azoäthylbenzol (61), $(C_6H_4C_2H_5)_2N_2$, sind den Tolidinen analoge Aethylbasen dargestellt worden.

Dixylyl (64), $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. p-Dixylyl, durch Destillation von Quecksilber-p-Xylyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, verzweigten Nadeln, welche bei 125° schmelzen. Durch Erwärmen von Xylol mit conc. Schwefelsäure entsteht ein bei 293—297° siedendes Dixylyl.

Dithymol (98), $C_{10}H_{12}OH \cdot C_{10}H_{12}OH$. α-Dithymol entsteht durch Oxydation von Thymol mit Eisenalaun und krystallisirt in Tafeln, welche bei 165·5° schmelzen. β-Dithymol, auf demselben Wege aus Cymophenol dargestellt, bildet feine, bei 154° schmelzende Nadeln.

Carboxylderivate des Diphenyls.

Diphenylcarbonsäure, Phenylbenzoesäure, $C_6H_5C_6H_4CO_2H$, existirt in drei Modificationen.

o-Diphenylcarbonsäure (66) entsteht beim Schmelzen von Diphenylenketon mit Aetzkali:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} CO + KOH = \begin{matrix} C_6H_4CO_2K \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Sie ist auch als Nebenprodukt beim Schmelzen von salicylsaurem Natron mit Phosphorsäurephenyläther erhalten worden.

Zur Darstellung wird das Keton in kleinen Portionen in das Kali, dessen Temperatur möglichst niedrig zu halten ist, eingetragen, bis die Masse hellroth geworden ist. Die wässrige Lösung derselben wird mit Salzsäure neutralisirt, wenn nöthig filtrirt, die Säure mittelst Salzsäure gefällt und durch Ueberführung in das Barytsalz gereinigt.

Die Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, wasserhellen Nädelchen, welche bei 110—111° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem, leicht in heissem Alkohol. Durch schmelzendes Kali entsteht Diphenyl, durch Glühen mit Aetzkali auch Diphenylenketon.

Bariumsalz, $(C_{13}H_9O_2)_2Ba + H_2O$, bildet in Wasser nicht sehr lösliche Krystalle, Kaliumsalz, $C_{13}H_9O_2K + H_2O$, in verdünnter Kalilauge unlösliche Krystalle.

Aethyläther, $C_6H_5C_6H_4CO_2C_2H_5$, ist ein bei 300—305° siedendes Oel.

Nitro-o-Diphenylcarbonsäure bildet monokline, bei 221—222° schmelzende Krystalle und liefert krystallinische Salze.

Dioxy-o-Diphenylcarbonsäure (38), $C_{12}H_6(OH)_2(CO_2H)_2$, durch Schmelzen von Diphenylenketondisulfosäure mit Aetzkali dargestellt, bildet bei 270° schmelzende Krystalle.

m-Diphenylcarbonsäure (67) entsteht neben der p-Säure durch Oxydation des Isodiphenylbenzols, $C_6H_4{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ (Schmp. 85°), mit Chromsäure und Essigsäure und beim Schmelzen von Benzoesäure (95) mit Kali. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 160° schmelzenden Blättchen.

Bariumsalz, $(C_{13}H_9O_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln.

p-Diphenylcarbonsäure entsteht durch Oxydation von p-Diphenylbenzol (68), $C_6H_4{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$, oder von p-Phenyltoloyl, $C_6H_5C_6H_4CH_3$, durch Kochen ihres Nitrils (69) mit alkoholischem Kali und beim Schmelzen von Benzoesäure (95) mit Kali. Sie krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 218—219° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind in Wasser schwer löslich.

Bariumsalz, $(C_{13}H_9O_2)_2Ba$, krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Blättchen.

Aethyläther (67), $C_{13}H_9O_2 \cdot C_2H_5$. Farblose Prismen, welche bei 46° schmelzen.

Nitril (67), $C_6H_5C_6H_4CN$, durch Erhitzen von diphenylsulfosaurem Kali mit Cyankalium dargestellt, wird aus Alkohol in farblosen, bei 84—85° schmelzenden Krystallen abgeschieden.

Diphenyldicarbonsäure, $C_6H_4CO_2H \cdot C_6H_4CO_2H$, existirt in drei Modificationen.

Diphensäure, o-Diphenyldicarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_4CO_2H \\ | \\ C_6H_4CO_2H \end{matrix}$. Dieselbe entsteht durch Oxydation (70, 71) von Phenanthrenchinon, $\begin{matrix} C_6H_4CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4CO \end{matrix}$, durch längeres Kochen desselben mit alkoholischem Kali (72) und durch Reduction von Dijoddiphensäure mit Natriumamalgam (73). Zur Darstellung wird das Chinon in ein Gemisch von 60 Grm. saurem chromsaurem Kali und 90 Grm. conc. Schwefelsäure, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, eingetragen und unter Umschütteln auf eine dem Siedepunkt nahe Temperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Säure abfiltrirt, in Soda gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt.

Blättchen oder monokline Säulen, welche bei 228—229° schmelzen. Sublimirbar. In heissem Wasser ziemlich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die Säure (72) zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlensäure und Diphenylenketon, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} CO$, beim Glühen mit Natronkalk in Kohlensäure und Diphenyl.

Das Bariumsalz, $C_{14}H_8O_4Ba + 4H_2O$, bildet deutliche, das Calciumsalz, $C_{14}H_8O_4Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, undeutliche, das Magnesiumsalz, $C_{14}H_8O_4Mg + 4H_2O$, blättrige Krystalle.

Methyläther (73), $C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$, bildet monokline, bei 73·5° schmelzende Tafeln, der Aethyläther (74), $C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$, bei 42° schmelzende Würfel.

Chlorid (75), $C_{28}H_{16}Cl_2O_5$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphensäureanhydrid dargestellt, bildet bei 128° schmelzende Krystalle.

Anhydrid (75), $\begin{matrix} C_6H_4CO \\ | \\ C_6H_4CO \end{matrix} \!\!> O$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid oder von conc. Schwefelsäure auf die Säure und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 220° (213°) schmelzenden Nadeln.

Dibromdiphensäure (76), $C_{14}H_8Br_2O_4$, durch Oxydation von Dibromphenanthrenchinon dargestellt, bildet bei 295—296° schmelzende Krystalle.

Dijoddiphensäure (77), $(C_6H_3J)_2(CO_2H)_2$, entsteht durch Einwirkung von

Jodwasserstoff auf Tetrazodiphensäure und bildet bei 262° schmelzende, weisse Flocken. Die Salze sind amorph.

p-Nitrodiphensäure (96), $C_6H_3NO_2CO_2H \cdot C_6H_4CO_2H$, durch Oxydation von Nitrophenanthrenchinon dargestellt, bildet bei 217° schmelzende Nadeln.

Dinitrodiphensäure, $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$, ist in zwei isomeren Modificationen (α und β) bekannt. α-Dinitrodiphensäure, $\begin{array}{l}C_6H_3\overset{}{C}O_2H\overset{}{N}O_2 \\ | \quad\quad\;\; ^2 \quad\; ^4 \\ C_6H_3\underset{2}{C}O_2H\underset{4}{N}O_2\end{array} + H_2O$, entsteht durch Oxydation von Dinitrophenanthrenchinon (Schmp. 290°), und neben der β-Säure durch Nitriren von Diphensäure (74, 78) oder durch Oxydation von rohem Dinitrophenanthrenchinons (78). Gelbliche, bei 253° schmelzende Nadeln. Das Krystallwasser entweicht zwischen 150 und 160°.

Der Methyläther bildet gelbe, bei 177—178° schmelzende Krystalle.

β-Dinitrodiphensäure (78), krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 297° schmelzenden Nadeln.

Das Bariumsalz ist leichter löslich in Wasser als dasjenige der α-Säure. Methyläther bildet monokline, blassgelbe, bei 131—132° schmelzende Tafeln.

Diamidodiphensäure, $C_{14}H_8(NH_2)_2O_4$. Zwei Isomere. α-Diamidodiphensäure (77, 78), $\begin{array}{l}C_6H_3CO_2HNH_2 \\ | \quad\quad\;\; ^2 \quad\; ^4 \\ C_6H_3\underset{2}{C}O_2H\underset{4}{N}H_2\end{array} + 1\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Reduction der entsprechenden α Nitroverbindung und durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf m-Azobenzoesäure. Pulver oder kurze Nadeln, kaum in Aether, schwer in Wasser und Alkohol löslich. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Benzidin und Diamidofluoren. o-Diamidodiphensäure (79), aus o-Hydrazobenzoesäure mittelst Salzsäure erhalten, bildet zeisiggrüne Nadeln.

p-Diphenyldicarbonsäure (69, 90), $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, dieselbe entsteht durch Erhitzen ihres Nitrils mit conc. Salzsäure auf 180° und durch Oxydation von p-Ditolyl. Sie bildet ein amorphes, weisses Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schmilzt und sublimirt nicht und wird erst bei hoher Temperatur zersetzt. Die Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze fast sämmtlich in Wasser unlöslich.

Aethyläther, $C_{12}H_8(CO_2C_2H_5)_2$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, platten Prismen, welche bei 112° schmelzen.

Nitril, $C_{12}H_8(CN)_2$, entsteht durch Destillation von diphenyldisulfosaurem Kali mit Cyankalium und krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen, farblosen, bei 234° schmelzenden Nadeln.

Isodiphensäure (80, 81), $\begin{array}{l}C_6H_4CO_2H \\ | \quad\quad\;\; ^{(2)} \\ C_6H_4\underset{(3)}{C}O_2H\end{array}$, entsteht durch Eintragen von Diphenylenketoncarbonsäure, $\begin{array}{l}C_6H_4\diagdown \\ | \qquad\;\; \diagup CO \\ C_6H_3-CO_2H\end{array}$, in schmelzendes Kali und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, bei 216° schmelzenden Nadeln. Sie wird von Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt. Das

Bariumsalz, $C_{14}H_8O_4Ba + 6H_2O$, bildet dicke Prismen.

Methyläther, $C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$, bildet trikline, bei 69·5° schmelzende Krystalle.

Diresorcindicarbonsäure (94), $C_6H_2(OH)_2CO_2H \cdot C_6H_2(OH)_2CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Diresorcin mit Kaliumbicarbonat und Wasser auf 130°.

Gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Aether. Die Säure wird oberhalb 300° ohne zu schmelzen zersetzt. Das Bariumsalz $C_{14}H_8O_8Ba + 6H_2O$, bildet glänzende Nadeln. Kaliumsalz ist ebenfalls krystallinisch.

Diamidodiphenyltetracarbonsäure (97), $\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)(CO_2H)_2 \\ | \\ C_6H_2(NH_2)(CO_2H)_2 \end{matrix}$. Es ist nur das Anhydrid $\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}O \\ | \\ C_6H_2(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}O \end{matrix}$ bekannt, welches durch Kochen von Azophtalsäure mit Zinnchlorür gebildet wird. Hellgelbes, geruch- nnd geschmackloses Pulver, welches unter Zersetzung schmilzt. Das Anhydrid bildet vorzüglich saure Salze. Das Kaliumsalz, $\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}O \\ | \\ C_6H_2(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2K}{CO_2K} \end{matrix} + 5H_2O$, krystallisirt in grossen, bernsteingelben Säulen. Natriumsalz ist ebenfalls krystallinisch. Durch ammoniakalische Silberlösung wird ein neutrales Silbersalz erhalten.

Diphenylenverbindungen.*)

Diphenylenoxyd, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}O$, entsteht bei Destillation von Phenylphosphat (1) über Kalk, bei der Destillation von p-oxybenzoesaurem Kalk (16) oder von Phenylcalcium (18) und beim Erhitzen (2, 3) von Phenolen (1 Th.) mit Bleioxyd ($1\frac{1}{2}$ Th.). Das in letzterem Falle entstehende Destillat wird mit Natronlauge geschüttelt, das Ungelöste nochmals destillirt und das oberhalb 300° Uebergehende aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Diphenylenoxyd (4) findet sich in kleiner Menge im sogen. Stuppfett. Kleine, farblose Blättchen, welche bei 80—81° schmelzen. Siedep. 287—288°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Pikrinsäure bildet es eine gut krystallisirende bei 94° schmelzende Verbindung. Durch Auflösen in conc. Schwefelsäure entseht eine zerfliessliche Sulfosäure. Durch Einwirkung von Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Oxyd entsteht

Dibromdiphenylenoxyd (2), $C_{12}H_6Br_2O$, welches aus Alkohol in kleinen, glänzenden, bei 185° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Dinitrodiphenylenoxyd (2), $C_{12}H_6(NO_2)_2O$, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Diphenylenoxyd dargestellt, bildet undeutliche, bei 200° schmelzende Krystalle.

Diphenylensulfid (4, 5), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}S$, entsteht beim mehrfachen Durchleiten von Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, durch ein rothglühendes Rohr. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 97° schmelzen. Siedepunkt 332—333°. Leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und Benzol. Wird durch Reductionsmittel nicht angegriffen. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht

*) 1) Hoffmeister, Ann. 159, pag. 211. 2) Graebe, Ann. 174, pag. 177. 3) Behr und v. Dorp, Ber. 7, pag. 398. 4) Goldschmidt, W. Monatsh. 2, pag. 14. 5) Stenhouse, Ann. 156, pag. 332. 6) Graebe, Ann. 179, pag. 178. 7) Ciamician und Silber, Ber. 15, pag. 1759. 8) Graebe und Glaser, Ann. 163, pag. 343. 9) Graebe, ib. 202, pag. 19. 10) Zeidler, Ann. 191, pag. 296. 11) Graebe und Knecht, Ann. 202, pag. 27. 12) Zeidler, Ann. 191, pag. 303. 13) Graebe und Behaghel v. Adlerskron, Ann. 202, pag. 23 u. ff. 14) Claus, Ann. 169, pag. 1 u. ff. 15) Ders., Ber. 8, pag. 39. 16) Ders., Ber. 8, pag. 600. 17) Goldschmidt, Ber. 16, pag. 967. 18) v. Niederhäusern, Ber. 15. pag. 1119.

Diphenylensulfon, $C_{12}H_8SO_2$, welches aus Alkohol in langen, bei 230° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Diphenylendisulfid (6), $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>S_2$. Dasselbe entsteht durch Destillation von Phenol mit Phosphorpentasulfid, durch trockne Destillation von benzolsulfonsaurem Natron und durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Chlorschwefel. Es krystallisirt in meist sehr langen, farblosen, glänzenden Prismen, welche bei 154—155° schmelzen. Siedep. gegen 360°. Unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol wenig, besser in heissem löslich, ziemlich leicht in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. In conc. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe löslich. Durch Brom entsteht ein Tetrabromid. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig wird

Diphenylendisulfon (6), $C_{12}H_8S_2O_2$, gebildet, welches sich aus hochsiedendem Benzol in farblosen Säulen oder Tafeln abscheidet. Es schmilzt oberhalb 300° und lässt sich unzersetzt destilliren und sublimiren. Fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Diphenylimid, Carbazol, $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>NH$. Dasselbe findet sich im Rohanthracen (8), welchem es durch Schmelzen mit Kali als Carbazolkalium (9) entzogen werden kann. Es bildet sich beim Durchleiten von dampfförmigem Anilin oder Diphenylamin durch hellglühende Röhren

$$(C_6H_5)_2NH = (C_6H_4)_2NH + 2H.$$

Zur Darstellung wird Rohanthracen mit Essigäther extrahirt, der Verdunstungsrückstand mit Schwefelkohlenstoff behandelt, das Ungelöste von heissem Toluol aufgenommen und mit Pikrinsäure versetzt. Die auskrystallisirende Verbindung von Carbazol mit Pikrinsäure wird durch Ammoniak zerlegt und ersteres aus Toluol umkrystallisirt. Wird das Carbazol (9) dem Anthracen durch schmelzendes Kali entzogen, so ist es nur nöthig, das Kaliumsalz durch Behandlung mit Wasser zu zerlegen, um das Carbazol sogleich rein zu erhalten

Das Carbazol bildet weisse Blätter oder Tafeln, welche bei 238° schmelzen. Siedep. 338° (corr. 351°). Es ist nicht sublimirbar. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig in der Kälte wenig, in der Hitze leichter löslich. Es ist gegen die meisten Reactionsmittel sehr beständig. Durch conc. Schwefelsäure wird eine Disulfosäure erzeugt. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb und wird durch eine Spur Salpetersäure grün. Das pikrinsaure Carbazol, $C_{12}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet grosse, rothe, bei 182° schmelzende Säulen. Durch Schmelzen von Carbazol (7) mit Kali bei 270° und Durchleiten von Kohlensäure durch die schmelzende Masse wird Carbazolsäure, $C_{13}H_9O_2N$, erhalten, welche blau fluorescirende Schuppen oder Prismen bildet. Schmp. 271—272°. Durch Einwirkung von Chlor (11) auf eine Lösung von Carbazol in Eisessig entstehen zunächst Tri- und Hexachlorcarbazol. Wird das Chloriren unter Mitwirkung von Antimonpentachlorid fortgesetzt, so entsteht Octochlorcarbazol und endlich bei hoher Temperatur Hexachlorbenzol.

Trichlorcarbazol (11), $C_{12}H_6Cl_3N$, krystallisirt aus Benzol in schwach grünlich gefärbten, langen Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Sublimirbar. Durch längeres Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Hexachlorcarbazol (11), $C_{12}H_3Cl_6N$, krystallisirt aus Benzol in langen, gelben, bei 225° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Nicht sublimirbar und destillirbar.

Octochlorcarbazol (11), $C_{12}HCl_8N$, krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche bei 275° ohne Zersetzung schmelzen. Sublimirbar.

Tetranitrocarbazol (6), $C_{12}H_5(NO_2)_4N$. Durch Eintragen von Carbazol (1 Thl.) in Salpetersäure (30 Thle) und Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in citronengelben Nadeln. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht das rothgelbe Kaliumsalz, $C_{12}H_5(NO_2)_4NK$. Durch Eintragen von Acetylcarbazol (7) in rauchende Salpetersäure und Erwärmen auf dem Wasserbade werden vier isomere Tetranitrocarbazole erhalten, welche durch Eisessig getrennt werden. Das am leichtesten lösliche α-Tetranitrocarbazol bildet bei 308° schmelzende Krystalle. β-Tetranitrocarbazol krystallisirt in hexagonalen, gelblichen Nadeln, welche bei 330° noch nicht schmelzen. γ-Tetranitrocarbazol bildet rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. δ-Tetranitrocarbazol krystallisirt in gelben Prismen.

Nitrosocarbazol (12), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > N \cdot NO$. Durch Einwirkung von Kaliumnitrat auf eine ätherische, essigsaure Lösung von Carbazol dargestelt, bildet zolllange, goldgelbe, flache Nadeln, welche bei 82° schmelzen. Durch Kochen mit Alkohol oder noch leichter mit Säuren wird Carbazol regenerirt.

Methylcarbazol (13), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > NCH_3$, entsteht durch Erhitzen von Carbazolkalium und Jodmethyl auf 170—190°. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Schmp. 87°.

Die Pikrinsäureverbindung bildet dunkelrothe, bei 141° schmelzende Nadeln.

Aethylcarbazol (13), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > NC_2H_5$, analog dem vorigen dargestellt, krystallisirt in Blättchen. Schmp. 67—68°.

Pikinsäureverbindung bildet hellrothe, bei 97° schmelzende Nadeln.

Acetylcarbazol (8), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > NCOCH_3$, wird durch Erhitzen von Carbazol mit Essigsäureanhydrid auf 220—240° erhalten und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Siedet oberhalb 360° unter Zersetzung.

Carbazolin (8), $C_{12}H_{15}N$. Zur Darstellung werden 6 Grm. Carbazol mit 2 Grm. Phosphor und 7—8 Grm. Jodwasserstoffsäure auf 220—240° erhitzt, das Produkt mit Wasser ausgekocht, mit Alkalien das Carbazolin gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet grosse, farblose Nadeln oder Säulen von eigenthümlichem Geruch. Schmp. 99°. Siedep. 197°. Leicht in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser löslich. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 300—360° entsteht ein Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{20}$. Schwache mit Wasserdämpfen flüchtige Base. Die essigsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten die freie Base.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}N \cdot HCl$. Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung in krystallinischem Zustand entstehend, zerfällt beim Erhitzen auf 300° in Salzsäure, Wasserstoff und

Hydrocarbazol (8), $C_{12}H_{13}N$, welches aus verdünntem Alkohol in undeutlichen Krystallen erhalten wird. Es schmilzt bei 120° und siedet bei 225—230°.

Azophenylen, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > N_2$. Dasselbe entsteht durch trockne Destillation von m- oder p-azobenzoesaurem Kalk (14) oder Kali.

Zur Darstellung (14, 15) wird azobenzoesaurer Kalk mit dem halben Gewichte Kalkhydrat

erhitzt, das Destillat in alkoholischem Ammoniak gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt Hydrazophenylen aus, welches durch einmalige Sublimation in reines Azophenylen umgewandelt wird.

Das Azophenylen bildet lange, hellgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 170—171° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 56 Thln. kaltem, leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether, sehr wenig in Wasser. Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Azophenylen entsteht

Azophenylenchlorid (16), $C_{12}H_8N_2Cl_2$, rothe, sehr leicht zersetzliche Krystalle. Die entsprechende Bromverbindung ist ebenfalls sehr unbeständig. Mit Halogenwasserstoffsäuren (16) bildet das Azophenylen schöne, krystallinische, jedoch leicht zersetzliche Verbindungen. Das salzsaure Salz, $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$, bildet gelbe, rhombische Krystalle. Mit Goldchlorid und Platinchlorid entstehen Doppelsalze. Mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd entstehen ebenfalls prachtvoll krystallisirende Doppelsalze.

Dichlorazophenylen (16), $C_{12}H_6Cl_2N_2$, durch Erhitzen des Azophenylens mit Phosphorpentachlorid und Zerlegen des Produktes mit Wasser dargestellt, bildet gelbe, bei 144° schmelzende Krystalle.

Nitroazophenylen (15), $C_{12}H_7(NO_2)N_2$, durch Erhitzen mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in gelbgrünen, bei 209—210° schmelzenden Nädelchen.

Hydrazophenylen (14), $C_{12}H_{10}N_2$, durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Azophenylen gewonnen, bildet weisse oder schwach gelb gefärbte, rhombische Blättchen. In Wasser und Benzol ist es fast unlöslich, etwas löslich in warmem Alkohol. Beim Erhitzen über 196° wird es grösstentheils in Azophenylen übergeführt. Die Lösung von Hydrazophenylen in conc. Schwefelsäure ist anfangs tief grau, wird jedoch allmählich roth, wobei sich ein unbeständiger basischer Körper bildet.

Homologe des Diphenyls mit zweiwerthigen Radikalen.*)

Diphenylmethan, $C_6H_5CH_2C_6H_5$, wurde zuerst durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub (1) dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Behandlung von Benzol und Benzylchlorid (3), Methylenchlorid (84) oder

*) 1) ZINKE, Ann. 159, pag. 374 u. ff. 2) E. und O. FISCHER, Ann. 194, pag. 253. 3) FRIEDEL u. BALSOHN, Jahrb. 1880, pag. 493—95. 4) BAYER, Ber. 6, pag. 220. 5) MEYER u. WURSTER, Ber. 6, pag. 963. 6) STÄDEL, Ann. 194, pag. 307. 7) Ders., Ann. 194, pag. 338 u. ff. 8) DOER, Ber. 5, pag. 795. 9) DOEBNER, Ber. 12, pag. 810. 10) O. FISCHER, Ann. 206, pag. 117. 11) PATERNÒ u. FILETI, J. 1875, pag. 438. 12) LIEBMANN, Ber. 15, pag. 152. 13) BECK, Ann. 194, pag. 318 u. ff. 14) ZOGOUMENNY, Ann. 184, pag. 174. 15) LINNEMANN, Ann. 133, pag. 6. 16) ENGLER u. BETHGE, Ber. 7, pag. 1128. 17) CHANCEL, Ann. 72, pag. 279. 18) FRIEDEL, CRAFFT u. ADOR, Ber. 10, pag. 1854. 19) COLLARITZ u. MERZ, Ber. 8, pag. 536. 20) OTTO, Ber. 3, pag. 197. 21) KEKULÉ u. FRANCHIMONT, Ber. 5, pag. 909. 22) ENGLER, Ber. 11, pag. 922. 23) PAULY, Ann. 187, pag. 199. 24) STÄDEL, Ann. 194, pag. 349 u. ff. 25) DOEBNER, Ann. 110, pag. 246 u. ff. 26) FISCHER, Ann. 206, pag. 88. 27) STÄDEL und SAUER, Ber. 11, pag. 1747. 28) MICHLER u. DUPERTUIS, Ber. 9, pag. 1899; WINKLER u. GRADMANN, ib. 1912. 29) MICHAEL, Ber. 14, pag. 656. 30) STÄDEL u. GAIL, Ann. 194, pag. 334. 31) BAYER u. BURKHARDT, Ann. 202, pag. 126. 32) CARO u. GRAEBE, Ber. 11, pag. 1348. 33) LIEBERMANN, Ber. 11, pag. 1434. 34) BAESLER, Ber. 14, pag. 328. 35) STÄDEL u. SAUER, Ber. 13, pag. 836. 36) DOEBNER, Ann. 210, pag. 256 u. ff. 37) BUCHKA, Ann. 209, pag. 270. 38) STÄDEL, Ann. 218, pag. 339 u. ff. 39) DOEBNER, Ann. 217, pag. 231. 40) Ders., Ann. 217, pag. 257. 41) MICHAEL, Ber. 16, pag. 2298. 42) BASLER, Ber. 16, pag. 2714. 43) BECKER, Ber. 15, pag. 2090. 44) RENNIE, Jahrb. 1882, pag. 712. 45) RICHTER, J. pr. Ch. 28, pag. 273 u. ff. 46) PERKIN, Ber. 16, pag. 339. 47) MERZ u. WEITH, Ber. 14, pag. 191. 48) MELDOLA, Ber. 15, pag. 1581.

Chloroform (2) mit Aluminiumchlorid und durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf ein Gemisch von Benzol und Methylal (4) oder Benzylalkohol (5). Auch durch Reduction von Benzophenon (6) ist es dargestellt worden. Es bildet monokline, bei 26·1° schmelzende Krystalle. Siedep. 261—263°. Leicht löslich in Alkohol und Aether; riecht angenehm nach Orangen. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es zu Benzophenon oxydirt. Wird auf 150° erhitztes Diphenylmethan (3) mit 1 oder 2 Mol. Brom behandelt, so entstehen Diphenylmethanbromid, $C_6H_5CHBrC_6H_5$, und Diphenylmethandibromid, $C_6H_5CBr_2C_6H_5$, von denen ersteres eine bei 45° schmelzende Krystallmasse, letzteres ein nicht ohne Zersetzung siedendes Oel darstellt (s. Benzhydrol).

Nitrodiphenylmethan, $C_6H_5CH_2C_6H_4NO_2$, existirt in zwei isomeren Modificationen, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Benzol und m- resp. p-Nitrobenzylalkohol entstehen. m-Nitrodiphenylmethan (43) ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, nicht unzersetzt destillirbares Oel, p-Nitrodiphenylmethan (42) krystallisirt aus Ligroin in farblosen Spiessen, welche bei 31° schmelzen.

Dinitrodiphenylmethan, $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylmethan entstehen zwei isomere Dinitroderivate (7, 8). α-Dinitrodiphenylmethan krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 183° schmelzen. β-Dinitrodiphenylmethan bildet monokline, bei 118° schmelzende Prismen. γ-Dinitrodiphenylmethan (43), durch Nitriren von m-Nitrodiphenylmethan entstehend, krystallisirt in weissen, bei 94° schmelzenden Nadeln. δ-Dinitrodiphenylmethan (42), auf demselben Wege aus der p-Verbindung dargestellt, bildet farblose, nach Moschus riechende, bei 175° schmelzende Nadeln.

Tetranitrodiphenylmethan (38), $C_{13}H_8(NO_2)_4$, durch langsames Eintragen von Diphenylmethan in kalte Salpetersäure erhalten, krystallisirt aus Eisessig in langen, bei 172° schmelzenden Spiessen.

Amidodiphenylmethan, $C_6H_5CH_2C_6H_4NH_2$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen. m-Amidodiphenylmethan (43) bildet bei 46° schmelzende Krystalle. p-Amidodiphenylmethan (42) blumenkohlartige Krystalle, welche bei 34—35° schmelzen. Ein Phenylamidodiphenylmethan (48), $C_6H_5CH_2C_6H_4NHC_6H_4$, wird durch Erhitzen von Benzylchlorid und Diphenylamin mit Chlorzink erhalten.

Das Sulfat krystallisirt in schwer löslichen Nadeln.

Diamidodiphenylmethan (8), $C_{13}H_{10}(NH_2)$, aus der α-Nitroverbindung erhalten, bildet perlmutterglänzende, bei 85° schmelzende Blättchen.

Tetramidodiphenylmethan (38), $C_{13}H_8(NH_2)_4$, krystallisirt in weissen Nadeln. Schmp. 161°.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2\left[C_6H_3{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}\right]_2$. Die Base, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung von Malachitgrün gewonnen wird, entsteht auf zahlreichen Wegen aus Dimethylanilin. Erwähnt sei die Bildung (10) aus Methylal, Dimethylanilin und Chlorzink, welche der Entstehung von Diphenylmethan aus Methylal und Benzol analog ist. Die Base bildet glänzende, bei 90—91° schmelzende Blätter und vereinigt sich mit 2 Mol. Jodmethyl zu einer Ammoniumverbindung.

p-Oxydiphenylmethan, p-Benzylphenol (11, 12), $C_6H_5CH_2C_6H_4OH$, ist durch Behandlung eines Gemenges von Phenol und Benzylalkohol mit Zinkstaub, Chlorzink oder Schwefelsäure und aus p-Amidodiphenylmethan (42) durch

Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt worden. Es bildet farblose, schmale, bei 84° (12) resp. 81·5° (42) schmelzende Nadeln. Siedep. 325—330°, im Vacuum 200—210°.

Methyläther ist flüssig. Das Benzoat bildet trikline, bei 86° schmelzende Blättchen. Durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure auf eine Eisessiglösung des Phenols entsteht Nitrobenzylphenol (44), $C_{13}H_{10}NO_2OH$, welches in goldgelben bei 74—75° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Dinitrobenzylphenol (44), $C_{13}H_9(NO_2)_2OH$, durch Erwärmen des Phenols, mit Salpetersäure dargestellt, bildet bei 87—88° schmelzende Krystalle.

Trinitrobenzylphenol (44), $C_{13}H_8(NO_2)_3OH$, aus Sulfosäure-Salzen des Benzylphenols und Salpetersäure erhalten, bildet hellgelbe, seideglänzende, bei 148° schmelzende Nadeln. Auch Bromnitroderivate, Sulfosäure und Nitrosulfosäure des Benzylphenols (44) sind dargestellt worden.

p-Dioxydiphenylmethan (13), $CH_2(C_6H_4OH)_2$. Durch Schmelzen von 1 Thl. diphenylmethandisulfosaurem Kali mit 2 Thln. Kali dargestellt, bildet gelblichweisse Krystalle, welche bei 158° schmelzen. Löslich in heissem Wasser, nicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit Kali wird es in p-Oxybenzoesäure und Phenol gespalten. Durch Brom entsteht zunächst ein Additionsprodukt, welches mittelst Alkohol in Tetrabromdioxydiphenylmethan, bei 225° schmelzende Blättchen übergeführt wird. Die Alkalisalze sind sehr unbeständig.

Dimethyläther, $CH_2(C_6H_4OCH_3)_2$, auch aus Anisol, Methylal und Schwefelsäure dargestellt, bildet bei 48—49° schmelzende Blätter.

Diäthyläther, $CH_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$. Kleine, bei 38—39° schmelzende Schuppen.

Diacetat, $CH_2(C_6H_4OCOCH_3)_2$. Bei 69—70° schmelzende Prismen.

Dibenzoat, $CH_2(C_6H_4OCOC_6H_5)_2$. Seideglänzende, bei 156° schmelzende Nadeln.

Diphenylcarbinol, Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHOH$, wird aus Benzophenon, $(C_6H_5)_2CO$, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (14) auf 160° oder durch Behandlung mit Natriumamalgam (15) dargestellt. Der Alkohol bildet seideglänzende Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Siedep. 297—298°. Sehr leicht löslich in Alkohol, in Aether und in Essigsäure. Durch Oxydationsmittel wird er in Benzophenon umgewandelt, durch Reductionsmittel in Benzpinakon oder Tetraphenyläthan übergeführt. Durch P_2S_5 entsteht Thiobenzhydrol. Brom erzeugt Dibrombenzhydrol (15), $C_{12}H_8Br_2CHOH$, bei 163° schmelzende Krystalle. Der Bromäther (3) des Hydrols wurde schon unter Diphenylmethan erwähnt. Der Chloräther (16), $(C_6H_5)_2CHCl$ (Schmp. 14°), entsteht durch Einleiten von Salzsäure in Benzhydrol. Der Bromäther (3) liefert beim Erhitzen mit Wasser den

Benzhydroläther, $(C_6H_5)_2CHOCH(C_6H_5)_2$, welcher auch durch Erhitzen des Hydrols (14) mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° und mittelst einiger anderer Reactionen (15) dargestellt ist. Er krystallisirt in Prismen, welche bei 109° schmelzen. Siedep. 315°. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Bromäther entsteht

Benzhydroläthyläther (3, 15), $(C_6H_5)_2CHOC_2H_5$, eine bei 288° siedende Flüssigkeit. Auf analogem Wege wird der gegen 310° siedende Isoamyläther (3) dargestellt. Durch Kochen von Benzhydrol (3, 15) mit Essigsäure, Benzoesäure und Bernsteinsäure entstehen Säureäther, welche sämmtlich krystallisiren.

Benzhydrylamin (3), $(C_6H_5)_2CHNH_2$. Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht neben freiem Dibenzhydrylamin beim längeren Stehen des Benzhydrolbromids mit wässrigem Ammoniak. Farbloses, gegen 295° siedendes Oel. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Blättchen.

Dibenzhydrylamin (3), $[(C_6H_5)_2CH]_2N$, krystallisirt in feinen, bei 136° schmelzenden Nadeln. Indifferenter Körper.

Diphenylketon, Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$. Dieses Oxydationsprodukt des Diphenylmethans (1) wurde zuerst durch Destillation von benzoesaurem Kalk (17) dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd (18) in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid, durch Erhitzen von Benzol und Benzoesäure mit Phosphorsäureanhydrid (19) und durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Quecksilberdiphenyl (20).

Zur Darstellung wird benzoesaurer Kalk destillirt und das beim Fractioniren zwischen 190 und 210° Uebergehende gesondert aufgefangen. Das Destillat wird bald fest und durch Abpressen, sowie Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Benzophenon krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen, welche bei 48—49° schmelzen. Siedep. 300°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Eine zweite bei 26—26·5° schmelzende Modification (1) des Benzophenons entsteht durch Oxydation des Diphenylmethans und bei der Darstellung von Acetophenon. Sie geht nach längerer Zeit in die erste Modification über. In Berührung mit der letzteren erfolgt die Umwandlung sogleich. Durch Erhitzen mit Kalikalk auf 250° zerfällt Benzophenon in Benzol und Benzoesäure

$$C_6H_5COC_6H_5 + KOH = C_6H_6 + C_6H_5CO_2K.$$

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff entsteht Diphenylmethan. Durch Zink und Schwefelsäure werden Pinakone und Pinakoline gebildet. Durch Einwirkung von Brom und Chlor entstehen Substitutionsprodukte, welche andererseits auch durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid (19) auf Halogenbenzole und Benzoesäure dargestellt sind. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzophenon entsteht

Benzophenonchlorid (21), $(C_6H_5)_2Cl_2$, ein unter Zersetzung gegen 305° siedendes Oel. Unter 671 Millim. Druck siedet es unzersetzt bei 220°. Das Chlor desselben ist sehr lose gebunden, so dass die Verbindung bereits mit kaltem Wasser, wenn auch langsam, in Salzsäure und Benzophenon zerfällt. Mit aromatischen Basen, z. B. Anilin vereinigt sich das Chlorid unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure zu

Diphenylmethylenanilin (23), $(C_6H_5)_2CNC_6H_5$, welches in gelben, rhombischen, bei 109° schmelzenden Tafeln krystallisirt und durch Säuren in Anilin und Benzophenon gespalten wird. Mit tertiären Basen, z. B. Dimethylanilin, liefert das Benzophenonchlorid Derivate des Triphenylmethans.

Thiobenzophenon (22), $(C_6H_5)_2CS$, dureh Einwirkung von Schwefelkalium auf das Chlorid entstehend, krystallisirt aus Aether in kleinen, bei 146·5° schmelzenden Nadeln.

Nitrobenzophenon, $C_6H_5COC_6H_4NO_2$, ist in zwei Modificationen bekannt, welche durch Oxydation der entsprechenden Nitrodiphenylmethane entstehen. m-Nitrobenzophenon (43) ist ein hellgelbes, bei 92° schmelzendes Pulver. p-Nitrobenzophenon (42) krystallisirt in weissen, bei 138° schmelzenden Nädelchen.

Dinitrobenzophenon, $C_{12}H_8(NO_2)_2CO$, existirt in vier isomeren Modificationen, von denen α und δ durch Oxydation der bei 183° und 118° schmelzenden Dinitrodiphenylmethane, β und γ durch Nitriren von Benzophenon entstehen.

α-Dinitrobenzophenon (24) bildet lange, bei 189—190° schmelzende Nadeln. β-Dinitrobenzophenon (24, 38) krystallisirt in gelblichen, bei 148 bis 149° schmelzenden Nadeln. γ-Dinitrobenzophenon (14, 38) bildet dicke, bei 189—190° schmelzende Nadeln. δ-Dinitrobenzophenon (24) bildet bei 195—196° schmelzende Krystalle.

Tetranitrobenzophenon (38), $C_{12}H_6(NO_2)_4CO$, durch Oxydation von Tetranitrodiphenylmethan dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in Tafeln, welche bei 225° schmelzen.

p-Amidobenzophenon, Benzoanilin (25), $C_6H_5COC_6H_4NH_2$. Dasselbe entsteht durch Kochen von Phtalylbenzanilid (durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phtalanil dargestellt) mit Kalilauge:

$$C_6H_5COC_6H_4N(C_8H_4O_2) + 2KOH = C_6H_5COC_6H_4NH_2 + C_8H_4O_4K_2.$$

Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 124° schmelzenden Blättchen. Leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem löslich.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und bildet ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Das Sulfat, $(C_{13}H_{11}NO)_2SO_4H_2$, bildet farblose Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Dimethylamidobenzophenon (25), $C_6H_5COC_6H_4N(CH_3)_2$. Die Ammoniumbase entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidobenzophenon, liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Jodmethyl die bei 90° schmelzende Dimethylbase. Sie ist identisch mit dem aus Malachitgrün mittelst Salzsäure erhaltenen Dimethylamidobenzophenon und isomer mit einem aus Dimethylamin (26), Benzoesäure und Phosphorsäureanhydrid erhaltenem Produkte, welches bei 38—39° schmilzt.

Acetbenzoanilid (25), $C_6H_5COC_6H_4NHC_2H_3O$. Farblose, bei 153° schmelzende Nadeln.

Benzoylbenzoanilid (25), $C_6H_5COC_6H_4NHC_7H_5O$. Seideglänzende, bei 152° schmelzende Nadeln.

Phtalylbenzoanilid (25), $C_6H_5COC_6H_4NC_8H_4O_2$. Farblose, bei 83° schmelzende Nadeln.

Benzophenylurethan (25), $C_6H_5COC_6H_4NHCO_2C_2H_5$. Grosse, bei 189° schmelzende Blätter.

Benzophenylsulfoharnstoff (25), $(C_6H_5COC_6H_4NH)_2CS$. Farblose, bei 166° schmelzende Blätter.

Benzophenylisonitril (25), $C_6H_5COC_6H_5NC$, durch Kochen mit Chloroform und Kalilauge dargestellt, krystallisirt in seideartigen, bei 118—119° schmelzenden Nadeln.

Benzophenylnitril (25), $C_6H_5C\langle{}^{C_6H_4}_{N}\rangle$, durch Erhitzen von Amidobenzophenon mit Chlorzink erhalten, ist ein indifferenter, in farblosen Blättern krystallisirender Körper. Schmp. 118°.

Diamidobenzophenon (38), $C_{12}H_8(NH_2)_2CO$, existirt in drei Modificationen, welche durch Reduction von α-, β- und γ-Dinitrobenzophenon entstehen. α-p-Diamidobenzophenon (38) krystallisirt in weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln. β-Diamidobenzophenon (24) bildet gelbliche, bei 165° schmelzende Nadeln. γ-Diamidobenzophenon (38) krystallisirt in weissen, bei 131° schmelzenden Tafeln.

Tetramethyldiamidobenzophenon (28), $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO$, durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Dimethylanilin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 179° schmelzen. Dasselbe dient zur Darstellung von Farbstoffen.

Tetraäthyldiamidobenzophenon (28), $[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2CO$, auf analogem Wege erhalten, bildet bei 95—96° schmelzende Blättchen.

p-Oxybenzophenon, p-Benzoylphenol (25), $C_6H_5COC_6H_4OH$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidobenzophenon und durch Erwärmen von Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid mit Phenol oder Phenylbenzoat bei Gegenwart von Chlorzink oder von Zinkstaub. Es krystallisirt aus Eisessig in derben, bei 134° schmelzenden Prismen. In Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Es wird durch schmelzendes Kali in Benzol und p-Oxybenzoesäure gespalten. Natriumamalgam bildet Benzhydrylphenol, $C_6H_5CHOHC_6H_4OH$, welches in seideglänzenden, bei 161° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Benzophenolacetat, $C_6H_5COC_6H_4OCOCH_3$, bildet farblose, bei 81° schmelzende Nadeln.

Benzophenolbenzoat, $C_6H_5COC_6H_4OCOC_6H_5$, bildet grosse, bei 112·5° schmelzende Tafeln.

Dioxybenzophenon, $C_{12}H_8(OH)_2CO$. Sechs isomere Modificationen.

o-o-Dioxybenzophenon (45), $C_6H_4OHCOC_6H_4OH$. Dasselbe entsteht durch vorsichtiges Schmelzen seines Anhydrids, des Carbonyldiphenyloxyds mit Kali. Aus seinem Kalisalz mittelst Salzsäure abgeschieden und aus Ligroin umkrystallisirt, bildet es glänzende Prismen oder Blättchen, welche bei 60° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Seine Salze sind krystallinisch.

Dimethyläther, $(C_6H_4OCH_3)_2CO$. Durchsichtige, bei 97° sehmelzende Prismen.

Diacetat, $(C_6H_4OCOCH_3)_2CO$. Sechsseitige, bei 83° schmelzende Tafeln.

Carbonyldiphenyloxyd (45), $CO{C_6H_4 \atop C_6H_4}O$, aus dem o-o-Dioxybenzophenon durch Behandlung mit Salpetersäure entstehend, wird ausserdem durch trockene Destillation von basisch salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid (neben anderen Produkten z. B. o-Phenylbenzoesäure, Diphenyloxyd), durch Oxydation von Methylendiphenyloxyd (47), $CH_2{C_6H_4 \atop C_6H_4}O$, mit Chromsäure und Essigsäure und durch trockne Destillation des Einwirkungsproduktes (46) von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure gebildet. Letztere Reaction eignet sich am besten zur Darstellung. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 173° schmelzen. In kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali entsteht o-o-Dioxybenzophenon, durch längere Einwirkung wird es in Phenol und Salicylsäure gespalten. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff oder mit Zinkstaub wird es zu

Methylendiphenyloxyd, $CH_2{C_6H_4 \atop C_6H_4}O$, reducirt. Dasselbe ist auch unter den Produkten enthalten, welche beim Erhitzen von Phenol (47) mit Aluminiumchlorid gebildet werden. Es krystallisirt aus Alkohol in dünnen, bei 98·5° schmelzenden Blättchen. Siedep. 315°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

o-p-Dioxybenzophenon (29, 41), $C_6H_4OHCOC_6H_4OH$, durch Erhitzen gleicher Theile Salicylsäure, Phenol und Zinntetrachlorid auf 115—120° dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, hellgelben Platten, welche bei 143 bis 144° schmelzen. Leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol. Beim Schmelzen mit Kali oder Natron entsteht Phenol und p-Oxybenzoesäure. Die Salze krystallisiren gut.

Diacetat, $(C_6H_4OCOCH_3)_2CO$, bildet bei 84—85° schmelzende Nadeln.

p-Dioxybenzophenon (30, 38), $C_6H_4OHCOC_6H_4OH$. Dasselbe wird dargestellt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Diamidobenzophenon (38), durch Schmelzen von Phenolphtaleïn (31), $C_6H_4{C(C_6H_4OH)_2 \atop CO}O$, mit Aetzkali und durch Kochen seiner Aether (30) mit alkoholischem Kali. Interessant ist seine Entstehung beim Erhitzen von Aurin (32) und Rosanilin (33) mit Wasser auf 250 resp. 270°. Dioxytriphenylcarbinol (39), $C_6H_5C(OH){C_6H_4OH \atop C_6H_4OH}$, liefert beim Schmelzen mit Kali ebenfalls Dioxybenzophenon und zwar neben Benzol. Es bildet bei 210° (206°) schmelzende Tafeln oder Nadeln und ist unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Aceton, löst sich in Alkalien und alkalischen Erden. Das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf p-Dioxybenzophenon wird durch Erhitzen mit Phenol und Schwefelsäure in Aurin übergeführt. Durch Einwirkung von Brom wird Tetrabromdioxy-

benzophenon (Schmp. 213—214°) gebildet. Die Aether des Dioxybenzophenons entstehen durch Oxydation der entsprechenden Derivate des p-Dioxydiphenylmethans oder durch Einwirkung von Jodäthern auf die Alkaliverbindungen des Dioxybenzophenons.

Dimethyläther (34), $(C_6H_4OCH_3)_2CO$. Nadeln. Schmp. 148°.

Monäthyläther (30), $C_6H_4OHCOC_6H_4OC_2H_5$. Bei 146—147° schmelzende Krystalle.

Diäthyläther (13), $(C_6H_4OC_2H_5)_2CO$. Bei 131° schmelzende Nadeln.

Diacetat (30), $(C_6H_4OCOCH_3)_2CO$. Lange, bei 148° schmelzende Nadein.

Dibenzoat (30, 38), $(C_6H_4OCOC_6H_5)_2CO$. Perlmutterglänzende, bei 180—181° schmelzende Blättchen.

β-Dioxybenzophenon (35, 38), $C_{12}H_8(OH)_2CO$, dessen Constitution unbekannt ist, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Diamidobenzo phenon. Kleine, weisse, bei 161—162° schmelzende Nadeln.

Diacetat (38), $C_{12}H_8(OCOCH_3)_2CO$. Bei 89—90° schmelzende Blättchen.

Dibenzoat (38), $C_{12}H_8(OCOC_6H_5)_2CO$. Seideglänzende, bei 101—102° schmelzende Blättchen.

Benzobrenzcatechin (36), $C_6H_5COC_6H_3(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, wird aus Dibenzoylbrenzcatechin und Benzoylchlorid gewonnen und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 110°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefgrün, darauf durch kohlensaures Ammon blutroth gefärbt.

Dibenzoat, $C_6H_5COC_6H_3(OCOC_6H_5)_2$, bildet bei 95° schmelzende Krystalle.

Benzoresorcin (36), $C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$, entsteht analog dem vorigen aus Resorcin, und zwar neben Dibenzresorcin. Farblose Nadeln, welche bei 144° schmelzen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

Dibenzoat, $C_6H_5COC_6H_3(OCOC_6H_5)_2$, bildet grosse, bei 141° schmelzende Prismen.

Hydrochinon (36) bildet nur ein Dibenzhydrochinon.

Trioxybenzophenon (29, 41), $C_6H_4OHCOC_6H_3(OH)_2$, durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Salicylsäure und Resorcin bei 195—200° dargestellt, bildet blassgelbe Krystalle, welche bei 133—134° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in heissem Wasser. Es wird erst beim Erwärmen von Sodalösung aufgenommen.

Anhydropyrogallolketon (37), $CO{<}^{C_6H_2(OH)_2}_{C_6H_2(OH)_2}{>}O$, kann als Anhydrid eines unbekannten Hexaoxybenzophenons angesehen werden. Es entsteht neben Benzoesäure beim Schmelzen von Gallëin mit Kali und bildet ein hellbraunes, krystallinisches Pulver, welches löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform ist. Die Tetracetylverbindung krystallisirt in kleinen, bei 237° schmelzenden Würfeln.

Homologe des Diphenylmethans.*)

Kohlenwasserstoffe, $C_{14}H_{14}$.

1. Methyldiphenylmethan. Benzyltoluol, $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3$.

*) 1) FITTIG u. STELLING, Ann. 137, pag. 258. 2) SILVA, Jahresber. 1879, pag. 380. 3) ZINKE, Ber. 5, pag. 622. 4) ANSCHÜTZ, Ber. 16, pag. 622. 5) BARBIER, Jahresber. 1874, pag. 359. 6) DREHER u. OTTO, Ztg. Chem. 1870, pag. 21. 7) KADE, J. pr. Ch. 19, pag. 461. 8) ZINKE, Ann. 198, pag. 129—138. 9) FITTIG u. AMMANN, Ann. 168, pag. 67. 10) MICHAELSON u. LIPPMANN, Ann. Suppl. 4, pag. 117. 11) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 145. 12) ZINKE, Ann. 198, pag. 127. 13) LEPPERT, Ber. 9, pag. 14. 14) KADE, Ber. 7, pag. 239. 15) Ders., Ber. 6, pag. 953. 16) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 155, pag. 59 u. ff. 17) GOLDENBERG, ibid 174, pag. 332. 18) RADZISZEWSKI, Ber. 8, pag. 756. 19) Ders., Ber. 8, pag. 758. 20) GRÄBE

o-Benzyltoluol (103) entsteht neben der p-Verbindung durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzylchlorid und Toluol, ist jedoch nicht isolirt worden. Seine Anwesenheit im rohen Benzyltoluol ist durch die Ueberführung desselben in o-

---

u. BUNGENER, Ber. 12, pag. 1080. 21) ZINKE, Ber. 9, pag. 1771. 22) ZININ, Ann. 119, pag. 179. 23) Ders., Ann. 149, pag. 375. 24) JENA, Ann. 155, pag. 77 u. ff. 25) ZININ, Z. Chem. 1871, pag. 127. 26) BEILSTEIN, Handb., pag. 1681—1682. 27) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. 3, pag. 276. 28) ZINKE, Ann. 198, pag. 151. 29) JENA u. LIMPRICHT, Ann. 155, pag. 89 u. ff. 30) FISCHER, Ann. 211, pag. 215. 31) ZININ, Ann. 34, pag. 188. 32) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ber. 4, pag. 335. 33) ZININ, Ann. 104, pag. 120. 34) LUKANIN, Ber. 5, pag. 331. 35) LAURENT, BERZ. Jahresber. 26, pag. 666; ERDMANN, Ann. 135, pag. 181. 36) WITTENBERG u. MEYER, Ber. 16, pag. 504. 37) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 145, pag. 338. 38) Dies., Ber. 4, pag. 380. 39) LIEBERMANN u. HOMEYER, Ber. 12, pag. 1975. 40) KLINGER, Ber. 16, pag. 994. 41) WITTENBERG u. MEYER, Ber. 16, pag. 501—504. 42) JAPP u. TRESIDDER, Ber. 16, pag. 2652. 43) ZININ, Ann. 34, pag. 189. 44) BURTON, Ber. 16, pag. 2232. 45) ZININ, Ann. 119, pag. 177. 46) Ders., Ann. Suppl. 3, pag. 153. 47) BEILSTEIN's Handb., pag. 1699. 48) GOLDSCHMIDT u. MEYER, Ber. 16, pag. 1616. 49) GOLDSCHMIDT, Ber. 16, pag. 2176. 50) KLINGER, Ber. 16, pag. 994. 51) ZININ, Z. Ch. 1867, pag. 313—15. 52) Ders., Jahresber. 1872, pag. 380—82. 53) DORN, Ann. 153, pag. 349 u. ff. 54) BERLIN, Ann. 153, pag. 130. 55) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ber. 4, pag. 337. 56) ZININ, Jahresber. 1875, pag. 409—413. 57) Ders., Jahresber. 1876, pag. 425—27. 58) Ders., Jahresber. 1872, pag. 380—382. 59) Ders., Jahresber. 1877, pag. 394—397. 60) Ders., Z. Chem. 1871, pag. 483. 61) MÄRKER, Ann. 136, pag. 91. 62) FLEISCHER, Ann. 140, pag. 239. 63) FORST, Ann. 178, pag. 376. 64) FLEISCHER, Ann. 144, pag. 194. 65) PAULY, Ann. 167, pag. 187. 66) RADZISZEWSKI, Ber. 7, pag. 140. 67) BAYER, Ber. 7, pag. 1190. 68) GOLDSCHMIEDT, Ber. 6, pag. 1501. 69) HEPP, Ber. 6, pag. 1439. 70) ANGELBIS u. ANSCHÜTZ, Ber. 17, pag. 165 u. 167. 71) WAAS, Ber. 15, pag. 1128. 72) BAYER, Ber. 5, pag. 1098. 73) ZEIDLER, Ber. 7, pag. 1180. 74) FABINYI, Ber. 11, pag. 283 75) TER MEER, Ber. 7, pag. 1200. 76) WEILER, Ber. 7, pag. 1181. 77) ADOR u. RILLIET, Ber. 12, pag. 2302. 79) ADOR u. CRAFFTS, Ber. 10, pag. 2173. 80) ZINKE, Ber. 5, pag. 799. 81) Ders., Ber. 9, pag. 1761. 82) WALKER, Ber. 5, pag. 686. 83) BANDROWSKY, Ber. 7, pag. 1016. 84) MANN, Ber. 14, pag. 1645. 85) GRÄBER, Ber. 7, pag. 1627. 86) MERZ u. WEITH, Ber. 10, pag. 759. 87) POPOW, Ber. 6, pag. 560. 88) DÖBNER, Ber. 12, pag. 813. 89) HOFMANN u. MARTIUS, Ber. 6, pag. 345. 90) SILVA, Jahresber. 1879, pag. 379. 91) O. FISCHER, Ber. 7, pag. 1191. 92) HAÏSS, Ber. 15, pag. 1476. 93) VOLLRATH, Z. Chem. 1866, pag. 489. 94) ENGLER u. BETHGE, Ber. 7, pag. 1127. 95) THÖRNER u. ZINKE, Ber. 11, pag. 1990. 96) RADZISZEWSKI, Ber. 6, pag. 494, 811. 97) GRÄBE, Ber. 7, pag. 1627. 98) HEPP, Ber. 7, pag. 1420. 99) FRIEDEL, CRAFFTS, ADOR, Jahresber. 1879, pag. 372—373. 100) MAZARRA, Jahresber. 1878, pag. 401; WEBER, ibid., pag. 402. 101) ADOR u. RILLIET, Ber. 11, pag. 399. 102) CANNIZARO u. ROSSI, Ann. 121, pag. 251. 103) PLASCUDA u. ZINKE, Ber. 6, pag. 906. 104) v. DORP u. BEHR, Ber. 5, pag. 1070. 105) SENFF, Ann. 220, pag. 228. 106) ADOR u. RILLIET, Ber. 12, pag. 2298. 107) ZINKE, Ann. 161, pag. 93. 108) ZINKE, Ber. 5, pag. 683. 109) ZINKE u. PLASCUDA, Ber. 7, pag. 982. 110) KOLLARITS u. MERZ, Ber. 6, pag. 536. 111) THÖRNER, Ann. 189, pag. 83 u. ff. 112) RADZISZEWSKI, Ber. 6, pag. 810. 113) ZINKE u. BODEWIG, Jahresber. 1876, pag. 2. 114) REIMER, Ber. 14, pag. 1802. 115) Ders., Ber. 13, pag. 747. 116) RÜGHEIMER, Ber. 15, pag. 1628. 117) SÖLLSCHER, Ber. 15, pag. 1680. 118) ZININ, Z. Chem. 1868, pag. 718. 119) LIEBERMANN u. HOMEYER, Ber. 12, pag. 1971. 120) LACHOWITZ, Ber. 17, pag. 1164. 121) ONUFROWICZ, Ber. 17, pag. 833. 122) ZINKE, Ber. 16, pag. 889. 123) JAPP, Ber. 16, pag. 2636. 124) LACHOWICZ, Ber. 17, pag. 1161. 125) GOLUBEW, Ber. 14, pag. 2067. 126) GOLUBEW, Ber. 17, pag. 581. 127) JAPP u. ROBINSON, Ber. 15, pag. 1268. 128) RADZISZEWSKI, Ber. 15, pag. 1493. 129) ANSCHÜTZ u. ROMIG, Ber. 18, pag. 664. 130) LIEBERMANN, Ber. 16, pag. 1929. 131) JAPP u. MILLER, Ber. 18, pag. 179. 132) OWENS u. JAPP, Ber. 18, pag. 174. 133) LOUÏSE, Ber. 16, pag. 78. 134) LOUÏSE, Ber. 16, pag. 966. 135) LOUÏSE, Ber. 17, pag. 109. 136) BAEYER u. PERKIN, Ber. 16, pag. 2134. 137) ESSNER u. GOSSIN, Ber. 17, pag. 481 [R]. 138) ANSCHÜTZ u. ROMIG, Ber. 18, pag. 665.

und p-Benzoylbenzoesäure (103) und Anthracen (104), welches nur aus o-Benzoylverbindungen entsteht, nachgewiesen worden.

m-Benzyltoluol wird durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf m-Xylylchlorid (105) (aus käuflichem Xylol) und Benzol oder durch Behandlung des m-Phenyltolylketons (106) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt. Oel, welches bei 268—269·5° resp. 275° siedet. Spec. Gew. = 0·997 bei 17·5°. Durch Salpetersäure wird es in Dinitro-m-Benzyltoluol übergeführt, welches farblose, bei 141° schmelzende Nadeln bildet.

p-Benzyltoluol (107) wird ausser auf dem angegebenen Wege durch Reduction von p-Phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten. Bei 279—280° siedendes Oel, welches bei —30° nicht fest wird. Spec. Gew. = 0·995 bei 17·5°. Durch rauchende Schwefelsäure entstehen aus p-Benzyltoluol mindestens zwei Sulfosäuren, von denen die Disulfosäure, $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$, farblose, bei 38° schmelzende Nadeln und gut krystallisirende Salze bildet. Durch Eintragen in kalte Salpetersäure entsteht

Dinitro-p-Benzyltoluol (108, 109), $C_6H_4NO_2CH_2C_6H_3NO_2CH_3$, welches aus Alkohol in weissen, bei 137° schmelzenden Prismen erhalten wird und als Endprodukt der Oxydation p-Nitrobenzoesäure liefert. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Diamido-p-Benzyltoluol, ein weisses, krystallinisches Pulver, übergeführt.

Tetranitrobenzyltoluol (108), $C_{14}H_8(NO_2)_4$, welches kleine, bei 160—161° schmelzende Prismen bildet, entsteht durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff.

Phenyltolylketon, $C_6H_5COC_6H_4CH_3$, ist in drei isomeren Modificationen bekannt.

o-Phenyltolylketon entsteht neben der p-Verbindung beim Erhitzen von Benzoesäure (110, 111), Toluol und Phosphorsäureanhydrid. Es wird durch Einwirkung Aluminiumchlorid auf o-Toluylsäurechlorid (106) und Benzol dargestellt. Es ist ein bei 306—307° siedendes Oel (106), welches bei —18° noch nicht fest wird. Geht durch achttägiges Sieden grösstentheils in Anthracen (106) über, rascher beim Erhitzen mit Zinkstaub. Beim Ueberleiten über Bleioxyd wird Anthrachinon gebildet.

m-Phenyltolylketon (106), aus m-Toluylsäurechlorid dargestellt, ist ein bei 305—311° siedendes Oel.

p-Phenyltolylketon. Zur Darstellung (111) erhitzt man 3 Thle. Benzoesäure mit 4 Thln. Toluol, 4 Thln. Phosphorsäureanhydrid und 4 Thln. Sand auf 200—220°, und krystallisirt das beim Fractioniren zwischen 300 und 315° übergehende Keton aus Aetheralkohol um.

Das Keton entsteht ausserdem durch Oxydation von p-Benzyltoluol (109), durch Destillation von p-toluylsaurem und benzoesaurem Kalk (112) und durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (106) auf Benzol und p-Toluylsäurechlorid (106) oder Toluol und Benzoesäurechlorid. Es bildet grosse Krystalle und ist dimorph (113). Die hexagonalen Krystalle schmelzen bei 55°, die monoklinen bei 59—60°. Berührung der schmelzenden hexagonalen Krystalle mit einem monoklinen Krystalle führt sie in letztere über. Siedep. 326·5°. Nach Ador und Rilliet liegt der Schmp. bei 50°, der Siedep. bei 311—312°. Durch Zink und Salzsäure entstehen Pinakoline.

Durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in das erhitzte Keton werden die Wasserstoffatome des Methyls der Reihe nach durch Chlor erhitzt.

p-Benzoylbenzylchlorid (111), $C_6H_5COC_6H_4CH_2Cl$. Weisse, bei 97—98° schmelzende Prismen.

p-Benzoylbenzyldichlorid (111), $C_6H_5COC_6H_4CHCl_2$. Perlmutterglänzende, dünne, bei 94—95° schmelzende Blättchen.

p-Benzoylbenzyltrichlorid (111), $C_6H_5COC_6H_4CCl_3$. Glänzende, schneeweisse, bei 111—111·5° schmelzende Krystallblättchen. Dasselbe liefert mit Phosphorpentachlorid

Pentachlor-p-Phenyltolylketon (111), $C_6H_5CCl_2C_6H_4CCl_3$. Dünne, glänzende, bei 79—80° schmelzende Tafeln.

Nitrophenyltolylketon (109), $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Keton erhalten, krystallisirt in glänzenden, bei 126—127° schmelzenden Blättern.

Dinitrophenyltolylketon (109), $C_6H_4NO_2COC_6H_3NO_2 \cdot CH_3$, entsteht durch Oxydation des entsprechenden Dinitrobenzyltoluols und bildet gelbliche Nadeln. Schmp. 126—127°. Liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzoesäure.

Trinitrophenyltolylketon (109), $C_{14}H_9(NO_2)_3O$. Gelbliche, bei 165° schmelzende Krystalle.

Diamidophenyltolylketon, Diamidohomobenzophenon (130), $C_6H_4NH_2COC_6H_3CH_3NH_2$, entsteht beim Erhitzen von Fuchsin mit Wasser auf 270° neben p-Dioxybenzophenon und Oxyamidohomobenzophenon. Farblose, bis schwach röthliche Nadeln, welche bei 220° schmelzen. Die Dibenzoylverbindung bildet farblose, bei 226° schmelzende Nadeln.

Oxyamidophenyltolylketon (130), $COC_{12}H_7OHNH_2CH_3$, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, welche sich leicht röthen. Die Dibenzoylverbindung schmilzt bei 192—193°.

2. Dibenzyl, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid (1), $C_6H_5CH_2Cl$, welches mit Toluol verdünnt ist und durch Behandlung von Aethylenchlorid (2) oder Dibromäthylen (4) und Benzol mit Aluminiumchlorid. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden, monoklinen (3) Prismen, welche bei 52° schmelzen. Siedep. 284°. Leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Alkohol. Durch Oxydation entsteht Benzoesäure. Das Dibenzyl giebt leicht zwei Atome Wasserstoff ab und geht in Stilben, $C_6H_5CH{:}CHC_6H_5$, über. Diese Umwandlung erfolgt unter anderem beim Erhitzen mit Wasser (5) auf 500° (daneben entsteht Toluol), beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (6) und bei der Einwirkung von Chlor (7), Brom oder Schwefel (19) auf den geschmolzenen Kohlenwasserstoff. Halogenderivate des Dibenzyls entstehen theils durch Einwirkung von Halogenen auf den Kohlenwasserstoff, theils durch Addition derselben zu Stilben.

p-Chlordibenzyl (7), $C_6H_4ClC_2H_4C_6H_5$, aus Chlor und Dibenzyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 112° schmelzenden Blättchen. Durch Oxydation entsteht p-Chlorbenzoesäure.

Stilbenchlorid (8), $C_6H_5C_2H_2Cl_2C_6H_5$, ist in zwei isomeren Modificationen (α und β) bekannt. Beim Behandeln von Hydrobenzoin, $C_{14}H_{12}(OH)_2$, mit PCl_5 entstehen beide, aus Isohydrobenzoin und Phosphorpentachlorid entsteht nur die α-Verbindung, welche ebenfalls bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Hydro- und Isohydrobenzoin als einzigstes Produkt erhalten wird. Durch Erhitzen auf 200° wird β-Dichlorstilben theilweise in α-Dichlorstilben übergeführt. Chemisch verhalten sich beide Körper gleich.

Zur Darstellung werden 4 Thle. des Hydrobenzoins in 10 Thle. Phosphorpentachlorid eingetragen, auf dem Wasserbade erwärmt, Eis hinzugegeben und dann mit kohlensaurem Natron

übersättigt. Die ausgeschiedenen Chloride werden in Alkohol gelöst, aus welchem zuerst die schwerer lösliche α-Verbindung abgeschieden wird.

α-Stilbenchlorid (9) krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Toluol in dicken, prismatischen Krystallen. Schmp. 192—193°. Unzersetzt sublimirbar. Durch Erhitzen oberhalb 200° wird der Schmelzpunkt auf 160° erniedrigt. Durch Erhitzen mit Silberacetat und Verseifung des Aethers mit Kali entsteht fast ausschliesslich Isohydrobenzoin. β-Stilbenchlorid scheidet sich aus Alkohol oder Ligroin in vier- oder sechstheiligen, dicken Blättern resp. Tafeln aus. Schmelzpunkt 93—94°. Unzersetzt sublimirbar. Liefert mit Silberacetat dieselben Produkte wie die α-Verbindung.

Tolantetrachlorid, $C_6H_5CCl_2CCl_2C_6H_5$. Das Chlorid wird durch Erhitzen von Benzil (118, 120) mit überschüssigem Phosphorpentachlorid oder durch Kochen von Benzotrichlorid (121) mit Kupfer dargestellt. Es wurde auch als Nebenprodukt (119) bei der Darstellung von Benzotrichlorid durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol beobachtet. Es krystallisirt aus siedendem Toluol in grossen, wasserhellen, rhombischen Prismen (119), welche bei 163° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol und Toluol, weniger leicht in Alkohol. Sehr beständiger Körper, welcher durch concentrirte Schwefelsäure erst bei 160—170° zersetzt wird und auf welchen Natrium ohne Einwirkung ist. Durch Zinkstaub und Alkohol, Eisen und Eisessig entstehen Tolandichloride (s. Stilben). Bei der Destillation wird ebenfalls Tolandichlorid gebildet.

Dibenzylbromid (10), $C_{14}H_{14}\cdot Br_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Dibenzyl. Kleine Nadeln. Durch alkoholisches Kali zerfällt es in Bromwasserstoff und

Bromdibenzyl (1), $C_6H_4BrC_2H_4C_6H_5$, welches auch durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Dibenzyl neben Dibromdibenzyl entsteht. Flüssig.

Dibromdibenzyl (1), $C_6H_4BrC_2H_4C_6H_4Br$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen. Schmp. 114—115°.

Stilbenbromid, $C_6H_5C_2H_2Br_2C_6H_5$, durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Stilben (11) mit Brom und durch Einwirkung von Brompentachlorid (12) auf Hydro- und Isohydrobenzoin erhalten, krystallisirt aus heissem Xylol in feinen, flachen Nadeln, welche bei 237° schmelzen. Schwer löslich, auch in siedendem Alkohol. Durch alkoholisches Kali wird es in Bromstilben resp. Tolan, $C_{14}H_{10}$, umgewandelt. Silberacetat erzeugt die Aether des Hydro- und Isohydrobenzoins.

Tribromdibenzyl, $C_{14}H_{11}Br_3$. Durch Bromiren von Dibenzyl bei Gegenwart von Wasser (1) entsteht ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Tribromdibenzyl, bei Ausschluss von Wasser ein bei 207—211° schmelzendes Tribromderivat. Durch Einwirkung von Brom auf Bromstilben entsteht Bromstilbenbromid (11), $C_6H_5C_2HBr_3C_6H_5$, bei 100° schmelzende Nadeln.

Hexabromdibenzyl (1), $C_{14}H_8Br_6$, durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Dibenzyl entstehend, bildet kleine Prismen.

Dinitrodibenzyl (1, 13), $C_6H_4NO_2CH_2CH_2C_6H_4NO_2$. Durch Auflösen von Dibenzyl in Salpetersäure von 1·52 spec. Gew. entstehen zwei isomere Dinitroderivate, welche durch ihre ungleiche Löslichkeit in der sauren Flüssigkeit zu trennen sind. Das schwerer lösliche p-Dinitrodibenzyl bildet lange, weisse, bei 178° schmelzende, das Isodinitrodiphenyl kleine, feine, bei 74—75° schmelzende Nadeln. Beide liefern bei der Oxydation mit Chromsäure p-Nitrobenzoesäure. Durch Reduction des ersteren mit Zinn und Salzsäure entsteht

p-Diamidodiphenyl (1), $C_6H_4NH_2CH_2CH_2C_6H_4NH_2$, welches in glänzenden, bei 132° schmelzenden Schuppen krystallisirt. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol. Das Oxalat bildet in kaltem Wasser fast unlösliche Krystalle.

Dioxydibenzyl (14), $C_6H_4OHCH_2CH_2C_6H_4OH$, neben p-Oxybenzoesäure, beim Schmelzen von Dibenzyldisulfosäure mit Kali entstehend, bildet glänzende, bei 185° schmelzende Blättchen.

Dibenzyldisulfosäure (15), $C_6H_4SO_3H \cdot CH_2CH_2C_6H_4SO_3 + 5H_2O$, entsteht neben Dibenzyltetrasulfosäure durch Erwärmen von Dibenzyl mit conc. Schwefelsäure. Krystallisirt über Schwefelsäure in grossen Blättern.

Phenylbenzylcarbinol (Toluylenhydrat) (16, 17), $C_6H_5CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_5$, wird durch Erhitzen von Desoxybenzoin, $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam gewonnen. Es entsteht auch durch Erhitzen von Hydrobenzoin oder Desoxybenzoin mit alkoholischem Kali. Lange, glasglänzende, spröde Nadeln, welche bei 62° schmelzen. Unzersetzt destillirbar; unlöslich in Wasser. Durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Dibenzyl.

Toluylenglycol, Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin, $C_6H_5CH(OH) \cdot CH(OH)C_6H_5$. Siehe Artikel Pinakone.

Phenylbenzylketon, Desoxybenzoin, $C_6H_5COCH_2C_6H_5$. Dasselbe entsteht durch Destillation eines Gemisches von benzoesaurem und phenylessigsaurem Kalk (18), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (20) auf Phenylessigsäurechlorid und Benzol, durch Erhitzen von Phenylessigsäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid (21), durch Reduction von Benzoin (22), $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, mit Zink und Salzsäure oder Zinkstaub, von Benzil (24), $C_6H_5COCOC_6H_5$, mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium, durch Oxydation von Phenylbenzylcarbinol (16) mit Salpetersäure und durch Erhitzen von Bromstilben (16) mit Wasser auf 190°. Letztere Methode ist zur Darstellung geeignet. Das Desoxybenzoin (16) krystallisirt in Tafeln, welche bei 54—55° schmelzen und bisweilen sehr gross werden. Es ist in heissem Wasser wenig löslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol und Aether. Unzersetzt destillirbar. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 180° wird es zu Stilben resp. Dibenzyl reducirt, durch Natriumamalgam entsteht als Endprodukt Phenylbenzylcarbinol; durch Salpetersäure wird es zu Benzil oxydirt, während gleichzeitig Nitrobenzil und p-Nitrobenzoesäure entstehen. Durch Einwirkung (25) von alkoholischem Kali auf Desoxybenzoin entsteht das in Nadeln krystallisirende Benzamaron, $C_{70}H_{56}O_4$. Es schmilzt bei 225° und liefert bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali Desoxybenzoin, Amarinsäure und Benzoesäure. Durch Zusammenbringen von gleichen Molekülen Brom und Desoxybenzoin in ätherischer Lösung entsteht

Bromdesoxybenzoin (16), $C_6H_5COCHBrC_6H_5$, welches warzenförmige, bei 50° schmelzende Krystalle bildet und beim Erhitzen mit Wasser auf 160° Benzil, Desoxybenzoin und Bromwasserstoff bildet. Ueberschüssiges Brom bildet

Dibromdesoxybenzoin (16, 18), $C_6H_5COCBr_2C_6H_5$, welches in harten, weissen, bei 110—112° schmelzenden Prismen krystallisirt Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem. Durch Erhitzen mit Wasser auf 160° wird Benzil und Bromwasserstoff gebildet.

Nitrodesoxybenzoin (26), $C_{14}H_{11}(NO_2)O$, durch Eintragen von Desoxybenzoin in durch Eis gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1·475) erhalten, krystallisirt in vierseitigen Prismen. Schmp. 140—142°.

Dinitrodesoxybenzoin (26, 125), $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$, entsteht durch Eintragen

von 1 Thl. Desoxybenzoin in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1·51) in drei isomeren Modificationen. α) Kleine, gelbe Nadeln. Schmp. 112—114°. Durch Chromsäure entsteht Isodinitrobenzil, m- und p-Nitrobenzoesäure. β) Grosse, gelbe Nadeln. Schmp. 124—125°. Durch Chromsäure entsteht m-Nitrobenzoesäure. γ) Grosse, gelbliche, bei 154—155° schmelzende Nadeln. Durch Chromsäure entsteht Isodinitrobenzil.

Amidodesoxybenzoin (26), $C_{14}H_{11}(NH_2)O$, durch Reduction von Nitrobenzil oder Nitrodesoxybenzoin mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in dünnen Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Das salzsaure Salz, $C_{14}H_{11}(NH_2)O \cdot HCl$, bildet rhombische Tafeln, das Platindoppelsalz Blättchen.

Phenyloxybenzylketon, Benzoin, $C_6H_5CO \cdot CH(OH)C_6H_5$. Dasselbe entsteht ausser durch Reduction des Benzils, $C_6H_5COCOC_6H_5$, und Oxydation des Hydrobenzoins, $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$, aus dem Benzaldehyd (27), welches sich in Berührung mit Cyankalium in Benzoin umwandelt. Zur Darstellung (28) werden 200 Grm. reines, blausäurefreies Bittermandelöl, mit 20 Grm. 95 § Cyankalium und 800 Grm. 50 § Alkohol kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt, das beim Erkalten auskrystallisirende Benzoin durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und diese nochmals mit Cyankalium erhitzt. 90—95 § Ausbeute.

Das Benzoin krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Säulen, welche bei 137° schmelzen (29). Unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. Es destillirt unter Bildung einer geringen Menge von Bittermandelöl (29). Durch Zink und Salzsäure wird es in Desoxybenzoin, durch Natriumamalgam in Hydrobenzoin übergeführt. Neben letzterem entsteht in saurer Lösung Desoxybenzoinpinakon. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Dibenzyl gebildet. Das Benzoin (30) reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Durch Oxydation mit Chlor oder Salpetersäure (31) wird Benzil, mit Chromsäure Benzaldehyd und Benzoesäure erzeugt. Wird Benzoin (32) mit alkoholischem Kali bei Zutritt von Luft erhitzt, so werden Benzil, Benzoesäure, Benzilsäure und Aethyldibenzoin (32), $C_{30}H_{26}O_4$ oder $C_{30}H_{24}O_4$ (132), bei 200° schmelzende Krystalle, gebildet. Durch Erhitzen von 1 Grm. Natrium, 4 Grm. Benzoin und 20 Cbcm. 92 § Alkohol auf 150° entsteht neben anderen Produkten der in glasglänzenden Prismen krystallisirende Benzoinäthyläther (29), $C_6H_5CO \cdot CH(OC_2H_5)C_6H_5$, welcher bei 95° schmilzt. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Benzoin entstehen Säureäther desselben. Benzoinacetat (29), $C_6H_5COCH(OCOCH_3)C_6H_5$, bildet monokline Krystalle, welche bei 75° schmelzen. Benzoinbenzoat (33), $C_6H_5CO \cdot CH(COC_6H_5)C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, bei 125° schmelzenden Nadeln. Benzoinsuccinnat (34), $(C_{14}H_{11}O_2)_2C_4H_4O_2$, bildet kleine, glänzende, bei 129° schmelzende Blättchen. Durch Erhitzen von Benzoin (35) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° werden unter Abspaltung von Wasser zwei stickstoffhaltige Körper, Benzoinam, $C_{28}H_{24}N_2O$, und Benzoinimid, $C_{14}H_{11}N$ gebildet. Ersteres krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, letzteres bildet ein gelbweisses Krystallpulver. Durch Erwärmen von Benzoin (128) mit Benzaldehyd und Ammoniak wird Amarin gebildet. Durch Einwirkung von überschüssigem, wässrigem Hydroxylamin auf eine alkoholische Lösung von Benzoin wird ein Isonitrosoderivat (36), $C_6H_5C = N - OH \cdot CHOHC_6H_5$, erhalten, welches mikroskopische, bei 151—152° schmelzende Prismen bildet. Mineralsäuren wandeln das Benzoin in Lepiden oder Derivate desselben um. Als der Methyläther eines Dioxybenzoins ist das Anisoin, $C_6H_4(OCH_3)COCHOHC_6H_4(OCH_3)$, anzusehen (siehe Anisverbindungen).

Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$, ist das Oxydationsprodukt von Benzoin und Desoxybenzoin. Es entsteht ausserdem beim Erhitzen von Stilbenbromid (37), $C_{14}H_{12}Br_2$, mit Wasser auf 150° (neben Stilben und Bromwasserstoffsäure), durch Erhitzen von Tolanbromid (38), $C_{14}H_{10}Br_2$, mit Wasser auf 200° (neben Tolan), durch Erwärmen von Tolantetrachlorid (39), $C_{14}H_{10}Cl_4$, mit conc. Schwefelsäure auf 265° und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid (40) (neben Isobenzil). Zur Darstellung eignet sich die Oxydation des Benzoins mit Salpetersäure. Benzil krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Säulen, welche bei 95° schmelzen. Siedep. 346—348° (corr.) (41). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Fast unzersetzt flüchtig. Seine Ueberführung in Benzoin und Desoxybenzoin wurde bei diesen erwähnt. Durch Natriumamalgam wird es in Hydrobenzoin umgewandelt. Wird Benzil über erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht Benzophenon (41). Durch Kochen mit Kali wird Benzilsäure erzeugt. Durch Auflösen von 4 Thln. Benzil in absolutem Alkohol und Zusatz von 1 Thl. Kali entsteht eine intensiv violette Lösung (Erkennung des Benzils). Das Benzil verbindet sich mit 2 Mol. eines Nitrils (42) und 1 Mol. Wasser zu krystallinischen Verbindungen. Aus Propionitril entsteht eine in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$ (Schmp. 197°), aus Benzonitril die in farblosen bei 168° schmelzenden Prismen krystallisirende Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$. Wird wasserfreie Blausäure (43) in eine alkoholische Lösung von Benzil geleitet, so entsteht das in grossen rhombischen Tafeln krystallisirende Additionsprodukt $C_{14}H_{10}O_2(NH)_2$, welches durch Eisessig und Bromwasserstoff in einen krystallinischen Körper, wahrscheinlich das Amid der Diphenylweinsäure (44) übergeführt wird. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak wird Lophin (128) gebildet. Ersetzt man den Benzaldehyd durch p-Oxybenzaldehyd, so wird p-Oxylophin (127) erzeugt. Wird 1 Mol. Benzil mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid erhitzt, so entsteht

Chlorbenzil (45), $C_6H_5CCl_2COC_6H_5$, welches aus Aether in dicken, rhombischen, bei 61° schmelzenden Prismen (124) krystallisirt (Schmp. 71°) und bei der Destillation unter Bildung von Benzoylchlorid zersetzt wird. Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, schwerer in Alkohol. Durch Erhitzen mit Wasser wird Benzil daraus regenerirt; Zink und Salzsäure führen es in Desoxybenzoin über. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 200° wird Tolantetrachlorid gebildet (s. Dibenzyl).

Nitrobenzil (46), $C_6H^4(NO_2)COCOC_6H_5$, durch Kochen von Desoxybenzoin mit überschüssiger Salpetersäure (1·2 spec. Gew.) oder durch Behandlung von Benzoin mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1·5) und Fällen mit Wasser dargestellt, krystallisirt aus Aether in gelben Blättchen oder Nadeln, welche bei 110° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Dinitrobenzil (47), $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$, entsteht in zwei Modificationen beim Kochen von Benzil mit rauchender Salpetersäure. Die eine Modification bildet octaëdrische, bei 131° schmelzende, die andere blättrige, bei 147° schmelzende Krystalle. Durch Oxydation von α- und β-Dinitrodesoxybenzoin mit Chromsäure und Essigsäure entsteht ein drittes Isodinitrobenzil, welches aus Alkohol in grossen, gelben Nadeln krystallisirt. Schmp. 205°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in ein Produkt $C_{14}H_{10}N_2$ über, welches silberglänzende Blättchen bildet.

Ammoniak- (122, 123) und Hydroxylaminderivate des Benzils (48). Durch Einwirkung einer Lösung von 30% Ammoniak auf alkoholisches Benzil entsteht neben wenig Benzilimid und Benzilam das

Imabenzil, $C_{42}H_{32}N_2O_4$.

$$3C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3 = C_{42}H_{32}N_2O_4 + 2H_2O.$$

Weisses, lockeres, in Aether und kaltem Alkohol unlösliches Pulver, welches bei 168—170° unter Zersetzung schmilzt. Wird es vorsichtig mit alkoholischem Kali behandelt, oder wird Benzil mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, so entsteht

Benzilimid, $C_{42}H_{32}N_2O_4$ oder $C_{21}H_{17}NO_2$ (123). Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 137—139° schmelzen. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder mit conc. Schwefelsäure wird es in

Benzilam, $C_{42}H_{32}N_2O_2$ oder $C_{21}H_{15}NO$ (123), übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Aether und Alkohol in grossen, gelben, rhombischen Krystallen, welche bei 113—114° schmelzen. Wird Benzil oder die obigen Derivate längere Zeit mit Ammoniak erhitzt, so entstehen grosse Mengen von Benzol.

Oximidobenzil (41), $C_6H_5C(NOH)COC_6H_5$, wird beim Stehen einer conc. wässrigen Lösung von Hydroxylamin mit alkoholischem Benzil gebildet. Es krystallisirt aus Alkohol in quadratischen, weissen Blättchen, welche bei 130—131° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

Diphenylglyoxim (48, 49), $C_6H_5C(NOH)C(NOH)C_6H_5$, existirt in zwei Modifikationen. Die α-Verbindung entsteht durch Kochen des vorigen mit Salzsäure und salzsaurem Hydroxylamin und bildet weisse, glänzende, bei 237° schmelzende Blättchen. Schwer löslich auch in kaltem Holzgeist, Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit Alkohol auf 180° im geschlossenen Rohr geht sie in die β-Verbindung über, welche auch durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzil bei 170° entsteht. Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in weissen, bei 206° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetonderivate des Benzils (131). Durch Einwirkung von wässriger Kalilösung auf ein Gemisch von Aceton und Benzil entstehen je nach den Mengen der angewandten Substanzen drei Verbindungen.

Acetonbenzil, $C_{17}H_{16}O_3$, Additionsprodukt von Benzil und Aceton, setzt sich aus Alkohol in glänzenden, bei 78° schmelzenden Krystallen ab. Durch Erhitzen auf 200° wird es in seine Componenten gespalten. Es liefert mit Ammoniak und Hydroxylamin gut krystallisirende Substanzen.

Dehydroacetonbenzil, $C_{17}H_{14}O_2$, aus 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Benzil unter Wasserabspaltung entstehend, krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 147° schmelzen. Es wird in essigsaurer Lösung durch Chromsäure in eine bei 152° schmelzende, einbasische Säure, $C_{16}H_{14}O_3$, übergeführt, deren Bariumsalz in farblosen Prismen krystallisirt.

Dehydroacetondibenzil, $C_{31}H_{24}O_4$, bildet sich unter Wasserabspaltung aus 1 Mol. Aceton und 2 Mol. Benzil, bildet bei 194—195° schmelzende Krystalle.

Acetophenonbenzil (131), $C_{22}H_{18}O_3$, in gleicher Weise aus Acetophenon und Benzil gewonnen, bildet grosse, farblose, schiefe Prismen, welche bei 102° schmelzen.

Dehydroacetobenzophenonbenzil, $C_{22}H_{16}O_2$, krystallisirt in gelben Nadeln. Schmp. 129°. Es vereinigt sich mit vier Atomen Brom zu einer krystallinischen, leicht zersetzlichen Verbindung.

Isobenzil (50), $C_{14}H_{10}O_2$, entsteht neben Benzil durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid.

Zur Darstellung werden 5—6 Thle. 5§ Natriumamalgam mit Aether überschichtet, nach und

nach 1 Thl. Benzoylchlorid zugefügt und 2—3 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Der Aether wird abgegossen, der Rückstand mit Aether gewaschen, die vereinigten Lösungen mit Natronlauge gewaschen und im Dampfstrom destillirt. Das Zurückbleibende wird nochmals mit Natronlauge behandelt, das Ungelöste mit Aether aufgenommen und durch Alkohol ein gelber Körper gefällt. Wird das zum Syrup eingedampfte Filtrat nach mehrtägigem Stehen mit möglichst wenig Aether aufgenommen und dann Alkohol zugefügt, so scheidet sich das Isobenzil nach und nach ab.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern oder Nadeln, aus Aether in compacten Krystallen. Schmp. 155—156°. Es zeigt mit alkoholischem Kali die Benzilreaction. Durch Brom wird es in Schwefelkohlenstofflösung, in gewöhnliches Benzil und Benzoylbromid umgewandelt.

Lepiden (51), $C_{28}H_{20}O$. Dasselbe entsteht neben Benzil und einem öligen Körper durch 7—8stündiges Erhitzen von 1 Thl. Benzoin mit 1½ Thln. bei + 8 gesättigter Salzsäure auf 130°. Bei Anwendung von schwächeren Säuren erfolgt die Bildung erst bei 160—170°. Es wird durch Waschen mit Aether rein erhalten. Aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt es in Nadeln oder Blättern, welche unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln erscheinen und bei 175° schmelzen. Siedep. 220°. Durch Einwirkung von Salpetersäure, von Chromsäure und von Chlor wird Oxylepiden gebildet. Phosphorpentachlorid erzeugt mit Lepiden und Oxylepiden Chlorsubstitutionsprodukte. Durch Brom entsteht ein bei 185° schmelzendes Dibromlepiden.

Chlorlepiden (53), $C_{28}H_{19}ClO$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dichlorlepiden dargestellt, bildet grosse, bei 143—146° schmelzende Nadeln.

Dichlorlepiden (51), $C_{28}H_{18}Cl_2O$, aus Lepiden und Phosphorpentachlorid erhalten, bildet bei 169° (156° DORN) schmelzende Nadeln.

Pentachlorlepiden (53), $C_{28}H_{15}Cl_5O$. Undeutliche, bei 186° schmelzende Krystalle.

Hexachlorlepiden (53), $C_{28}H_{14}Cl_6O$. Gelber, amorpher, bei 80—98° schmelzender Körper.

Oktochlorlepiden (53), $C_{28}H_{12}Cl_8O$. Orangegelbes, amorphes, bei 97° schmelzendes Produkt.

Oxylepiden, $C_{28}H_{20}O_2$. Durch Oxydation des Lepidens (51) entstehend, wird auch durch Behandlung von Thionessal (54), $C_{28}H_{20}S$, oder Tolallylsulfür (53), $C_{28}H_{20}S_2$, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, sowie durch Digeriren von Benzoin (55) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Zur Darstellung wird eine siedende Lösung von 1 Thl. Lepiden in 10 Thln. Essigsäure mit einem Gemisch von 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1·5) versetzt.

Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 220° schmelzen. Löslich in Benzol und Essigsäure, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Durch Erhitzen mit Benzoin (55) und Wasser auf 150° wird Lepiden und Benzil gebildet. Voraussichtlich beruht die Entstehung des Lepidens aus Benzoin auf dieser Reaction. Durch Zink und Essigsäure, resp. durch Jodwasserstoff wird Oxylepiden zu Lepiden reducirt. Natriumamalgam bildet in essigsaurer Lösung Hydrooxylepiden (56), $C_{28}H_{22}O_2$, welches in langen, flachen, bei 251° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Brom auf Oxylepiden wird Dibromoxylepiden (57), $C_{28}H_{18}Br_2O_2$, bei 220° schmelzende Nadeln, gebildet. Dasselbe Prodnkt entsteht durch Oxydation des Dibromlepidens. Dichloroxylepiden (57), $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$, wird diesem analog durch Oxydation des Dichlorepidens erhalten. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, welche bei 202° schmelzen. Durch Erhitzen werden die beiden Halogenderivate in je zwei isomere Modificationen, eine leicht und eine schwer lösliche umgewandelt, durch Reductionsmittel unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Hydro-

brom- (57) resp. Hydrochloroxylepiden (56) übergeführt. Wird Oxylepiden mit Phosphorpentachlorid behandelt, so wird Dichlorlepiden gebildet. Durch Erhitzen auf 340° geht das Oxylepiden in zwei isomere Modificationen (58), das tafelförmige und das octaëdrische Oxylepiden über, von denen ersteres das Hauptprodukt der Reaction bildet und in Alkohol am schwersten löslich ist. Das tafelförmige Oxylepiden schmilzt bei 136°. Löslich in Alkohol. Es wird in essigsaurer Lösung nicht durch Zink reducirt. Durch Phosphorpentachlorid entsteht Chloroxylepiden, $C_{28}H_{19}ClO_2$, welches bei 185° schmelzende Krystalle bildet. In heisser, alkoholischer Kalilauge ist es leicht unter Bildung des Kaliumsalzes der Oxylepidensäure, $C_{28}H_{22}O_3$, löslich. Das octaëdrische Oxylepiden krystallisirt in gelblichen, mikroskopischen Octaedern, welche bei 232° schmelzen. Es entsteht auch durch Kochen des gewöhnlichen Oxylepidens (56) mit alkoholischer Natronlauge. Fast unlöslich in Alkohol. Durch Erhitzen wird es fast ganz in das tafelförmige Oxylepiden umgewandelt. Durch Zink und Essigsäure erfolgt Reduction zu Lepiden und Hydroxylepiden. Es ist unlöslich in alkoholischer Kalilauge. Bei der trocknen Destillation liefern sämmtliche drei Modificationen Isolepiden und Isooxylepidensäure.

Dioxylepiden (60), $C_{28}H_{20}O_3$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von gewöhnlichem Lepiden in Essigsäure mit Chromsäure und krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, bei 157° schmelzenden Tafeln.

Oxylepidensäure, $C_{28}H_{22}O_3$, wird aus ihrem Kaliumsalze, dessen Bildung unter Oxylepiden erwähnt wurde, dargestellt und krystallisirt aus kochendem Alkohol in Blättchen, welche bei 196° schmelzen.

Isolepiden (59), $C_{28}H_{20}O$, wird bei der trocknen Destillation von Oxylepiden erhalten und von der gleichzeitig entstehenden Isooxylepidinsäure durch Waschen mit Aether befreit. Es krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, welche bei 150° schmelzen. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch Zinkstaub wird es zu Dihydroisooxylepiden (59), durch Natriumamalgam zu Tetrahydroisooxylepiden (59) reducirt, von denen ersteres rechtwinkelige, bei 182° schmelzende Prismen, letzteres bei 132° schmelzende Krystalle bildet. Die neben dem Isooxylepiden entstehende Säure (59) schmilzt bei 166°. Durch Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure wird das Isolepiden in Oxyisolepiden (59) umgewandelt, welches aus Alkohol in feinen, kurzen, bei 161° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es existirt ebenfalls in verschiedenen Modificationen.

Thionessal, Thiolepiden, $C_{28}H_{20}S$. Dasselbe ist in den Destillationsprodukten des Benzylsulfids, des Benzyldisulfids (61) und Benzylidensulfids (Sulfobenzols) (62) enthalten. Zur Darstellung (63) wird am besten Benzylsulfid destillirt und das zwischen 440 und 460° übergehende Produkt durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 184° schmelzen. Unzersetzt destillirbar, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Durch chlorsaures Kali und Salzsäure wird es in Oxylepiden übergeführt. Durch Phosphorpentachlorid entstehen Chlorsubstitutionsprodukte (53), durch Brom analoge Bromverbindungen. Durch Auflösen von Thionessal in rauchender Salpetersäure (64) wird als Hauptprodukt Tetranitrothionessal gebildet. Rauchende Schwefelsäure erzeugt eine Sulfosäure.

Tollallylsulfür, Dithiolepiden (61, 62, 63), $C_{28}H_{20}S_2$, entsteht auf demselben Wege wie das Thionessal und wird aus dem zwischen 330 und 360° übergehenden Destillationsprodukte des Benzylsulfids durch Umkrystallisiren aus

Alkohol oder Essigäther rein erhalten. Es bildet Blättchen, welche bei 172—173° schmelzen. Siedep. 350—360°. Durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird es analog dem Thionessal in Oxylepiden verwandelt. Eine dem Tollallylsulfür nahe stehende Verbindung, $C_{14}H_8S_2$ (65), entsteht bei der Destillation von Chlorbenzylsulfid, $(C_6H_4ClCH_2)_2S$. Sie bildet ein krystallinisches, bei 208° schmelzendes Pulver, welches durch Sublimation und bisweilen auch beim Verdunsten einer Lösung in Aether-Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten wird. Mit Pikrinsäure entsteht eine in grossen, gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{14}H_8S_2 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3O$, welche bei 146° schmilzt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Salzsäure auf das in Benzol gelöste Sulfid entsteht ein bei 143—144° schmelzendes Produkt $C_{14}H_{10}S$, vielleicht Tollallylsulfür.

3. Diphenyläthan, $CH(C_6H_5)_2CH_3$. Der Kohlenwasserstoff entsteht durch Behandlung von Phenyläthylbromid (66), $C_6H_5C_2H_4Br$, mit Benzol und Zinkstaub, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Aethylidenchlorid resp. Bromid (70), von Vinylbromid (70) und von Dichloräther (71) in Benzol, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraldehyd (67) und Benzol

$$CH_3COH + 2C_6H_6 = CH(C_6H_5)_2CH_3 + H_2O.$$

Zur Darstellung setzt man 1 bis 1½ Thle. Paraldehyd tropfenweise und unter Umschütteln zu 100 Thln. stark abgekühlter conc. Schwefelsäure und fügt dann etwas mehr als die theoretische Menge Benzol hinzu. Nach mehrfachem Umschütteln und längerem Stehen wird mit viel Wasser verdünnt, und durch Extraction mit Aether, Destillation und Behandlung mit Natrium der gebildete Kohlenwasserstoff abgeschieden.

Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, blau fluorescirendes Oel (68, 70), welches bei 268—271° und unter 16 Millim. Druck bei 150° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Benzophenon. Substitutionsprodukte des Diphenyläthans entstehen durch Behandlung von substituirten Aldehyden resp. Aethern mit Benzol oder substituirten Benzolen und Schwefelsäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff entstehen Nitroprodukte.

Diphenylchloräthan (69), $CH(C_6H_5)_2 \cdot CH_2Cl$, aus Dichloräther und Benzol, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten, ist flüssig und liefert bei der Destillation Stilben, beim Kochen mit alkoholischem Kali Diphenyläthylen.

Diphenyltrichloräthan (72), $CH(C_6H_5)_2 \cdot CCl_3$, aus Chloral und Benzol dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, welche bei 64° schmelzen.

Dichlordiphenyltrichloräthan (73), $CH(C_6H_4Cl)_2 \cdot CCl_3$, aus Chloral und Chlorbenzol erhalten, bildet bei 105° schmelzende Nadeln. Durch Salpetersäure entsteht

Dichlordinitrodiphenyltrichloräthan (73), $CH(C_6H_3ClNO_2)_2 \cdot CCl_3$, welches in Nadeln krystallisirt. Schmp. 143°.

Dibromdiphenyltrichloräthan (73), $CH(C_6H_4Br)_2 \cdot CCl_3$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 139—141° schmelzenden Nadeln.

Dibromdinitrodiphenyltrichloräthan (73), $CH(C_6H_3BrNO_2)_2CCl_3$, bildet gelbe, prismatische, bei 168—170° schmelzende Nadeln.

Diphenyltribromäthan, $CH(C_6H_5)_2 \cdot CBr_3$, aus Bromal und Benzol entstehend, krystallisirt aus Aether in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche bei 89° schmelzen.

Nitrodiphenyläthan (129), $CH(C_6H_4NO_2C_6H_5)CH_3$, bildet gelbe, bei 79—80° schmelzende Nadeln. Der entsprechende Nitrodiphenylcarbinol, $C(OH)(C_6H_4NO_2C_6H_5)CH_3$, bildet weisse, bei 106—107° schmelzende Prismen.

Dinitrodiphenylmethan (129), $CH(C_6H_4NO_2)_2CH_3$, krystallisirt in prismatischen, bei 149° schmelzenden Nadeln.

Dioxydiphenyläthan, Diphenoläthan (74), $CH(C_6H_4OH)_2 \cdot CH_3$, ent-

steht durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf ein kalt gehaltenes Gemenge von geschmolzenem Phenol und Paraldehyd und ist nur schwierig rein zu erhalten. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen, aus Benzol in starken, weissen Nadeln, welche Krystallbenzol enthalten. Es schmilzt bei 122° und verkohlt gänzlich bei 230°. Das Dibenzoat krystallisirt aus Aceton in zugespitzten Prismen, welche bei 152° schmelzen.

Dioxydiphenyltrichloräthan (75), $CH(C_6H_4OH)_2 \cdot CCl_3$, aus Phenol, Chloral und Schwefelsäure entstehend, wird aus Benzol und Alkohol in kleinen, weissen Krystallen abgeschieden, welche bei 202° unter Zersetzung schmelzen. Das Diacetat bildet kleine, bei 138° schmelzende Nadeln.

Kohlenwasserstoffe, $C_{15}H_{16}$.

1. p-Dimethyldiphenylmethan, p-Ditolylmethan, $CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4CH_3$, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylal (76) und Toluol oder durch Reduction von Dimethylbenzophenon (77), $CO(C_6H_4CH_3)_2$, mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt.

Ein Gemisch von 25 Grm. Methylal, 75 Grm. Toluol und 300 Grm. Eisessig wird mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt, bis das meiste Toluol als leichtere Schicht oben schwimmt und dann 12 Stunden hingestellt. Hierauf werden 900 Grm. conc. Schwefelsäure und 300 Grm. Eisessig zugesetzt, nach 12 Stunden in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt und destillirt. Das zwischen 280 und 310° Uebergehende giebt den Kohlenwasserstoff.

Er krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen Prismen (77), welche bei 22—23° schmelzen. Siedep. 285·5—286·5°. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Methylanthracen. Durch Einwirkung von Brom wird das aus Alkohol in weissen, über zolllangen Nadeln krystallisirende Dibromditolylmethan gebildet, welches bei 115° schmilzt. Durch rauchende Salpetersäure wird Dinitroditolylmethan erzeugt, welches bei 164° schmilzt. Durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht als erstes Oxydationsprodukt (76)

p-Dimethylbenzophenon (79), $CO(C_6H_4CH_3)_2$, welches auch durch Oxydation von Ditolyläthan, $CH(C_6H_4CH_3)_2 \cdot CH_3$, und durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol und Chlorkohlenoxyd dargestellt werden kann. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, bei 92° schmelzenden Nadeln. Siedep. 333—333·5° bei 725 Millim. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird p-Toluylsäure gebildet. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung entsteht

Dimethylbenzhydrol (79), $CH \cdot OH(C_6H_4CH_3)_2$, welches aus Alkohol in feinen, bei 61—61·5° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

2. Phenylxylylmethan, Benzylxylol, $C_6H_5CH_2C_6H_3(CH_3)_2$, ist in zwei Modificationen bekannt, welche durch Einwirkung von Benzylchlorid auf m- resp. p-Xylol bei Gegenwart von Zink und Kupfer entstehen. Benzyl-m-Xylol (81) siedet bei 295—296·5° und giebt bei der Oxydation Benzoylisophtalsäure, Benzyl-p-Xylol (80), siedet bei 293·5—294·5°.

Dimethylbenzophenon (117), $C_6H_5COC_6H_3(CH_3)_2$, aus m-Xylol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten, ist eine oberhalb 350° siedende Flüssigkeit.

3. Aethyldiphenylmethan (82), $C_6H_5CH_2C_6H_4C_2H_5$, aus Benzoylchlorid und Aethylbenzol erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit. Siedep. 294—295°. Spec. Gew. = 0·985 bei 18°.

Aethylbenzophenon (117), $C_6H_5COC_6H_4C_2H_5$, dem vorigen analog aus Benzoylchlorid dargestellt, siedet oberhalb 300°. Es ist schwerer als Wasser und liefert bei der Oxydation p-Benzoylbenzoesäure.

4. p-Phenyltolyläthan (83), $C_6H_5C_2H_4C_6H_4CH_3$, aus Phenyläthylbromid, Toluol und Zinkstaub erhalten, siedet bei 278—280°.

5. p-Methyldibenzyl, Benzyl-p-Tolylmethan (84), $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CH_3$, durch Erhitzen von Benzyl-p-Tolylketon mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 160—170° erhalten, bildet ein allmählich erstarrendes Oel, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Schmp. 27°. Siedep. 286°.

Benzyl-p-Tolylketon, Methyldesoxybenzoin (84), $C_6H_5CH_2COC_6H_4CH_3$, ist durch Behandlung von α-Toluylsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid dargestellt worden und krystallisirt in feinen, weissen, bei 107·5° schmelzenden Blättchen. Siedep. oberhalb 360°. Leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Durch Oxydation entstehen p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Natrium reducirt das Keton in alkoholischer Lösung zu

Benzyl-p-Tolylcarbinol (84), $C_6H_5CH_2CHOHC_6H_4CH_3$, welches in kleinen, concentrisch gruppirten, bei 66° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

6. Dibenzylmethan, $CH_2(CH_2C_6H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von Dibenzylketon (85) mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 180° und durch Destillation von dibenzylessigsaurem Baryt (86) mit Natronkalk. Oel, welches bei 290—300° siedet und bei — 20° flussig bleibt.

Dibenzylketon (87), $CO(CH_2C_6H_5)_2$. Durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk dargestellt, bildet bei 30° schmelzende Krystalle. Siedep. 320 bis 321°. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es zu Benzoesäure oxydirt.

Dibenzoylmethan (136), $CH_2(COC_6H_5)_2$, entsteht durch Kochen von Dibenzoylessigsäure, $CH(COC_6H_5)_2COOH$, mit Wasser. Krystallisirt aus heissem Methylalkohol in grossen, rhombischen Tafeln, welche bei 81° schmelzen. Siedepunkt oberhalb 200°.

7. Dimethyldiphenylmethan, $C\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_6H_5)_2\end{cases}$, bildet sich aus Acetonchlorid, $CH_3CCl_2CH_3$, Benzol und Aluminiumchlorid. Es ist eine bei 281—282° siedende Flüssigkeit. Als ein Tetramethylamidoderivat des Dimethyldiphenylmethans, $C\begin{cases}(CH_3)_2\\[C_6H_4N(CH_3)_2]_2\end{cases}$ (88, 89), ist die Base zu betrachten, welche durch Erhitzen (88) von 1 Mol. Aceton und 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Chlorzink dargestellt ist und ausserdem als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Dimethylanilins gewonnen wird. Sie krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll seideglänzenden Nadeln, welche bei 83° schmelzen. Sie ist selbst in heissem Wasser unlöslich, schwer in kaltem Alkohol. Zweisäurige Base.

Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$, ist sehr leicht löslich, das Jodhydrat, $C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HJ$, lässt sich leicht in grossen Blättern darstellen. Die Base verbindet sich mit 2 Mol. Jodmethyl zu einem weissen, festen Körper; das Produkt wird jedoch bereits durch Kochen mit Wasser in das schön krystallisirende Jodid, $C_{19}H_{26}N_2 \cdot JCH_3$, übergeführt, welches mit Silberoxyd eine sauerstoffhaltige Base liefert.

8. Diphenylpropan (90), $\begin{matrix}CH\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\end{cases}\\|\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$, aus dem entsprechenden Propylenchlorid und Benzol dargestellt, ist ein bei 277—279° siedendes Oel.

Kohlenwasserstoffe, $C_{16}H_{18}$.

1. Benzylmesitylen (133), $C_6H_5CH_2C_6H_2(CH_3)_3$, wird durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mesitylen und Benzylchlorid dargestellt. Es schmilzt bei 31° und siedet bei 300—303°.

Benzoylmesitylen (134), $C_6H_5COC_6H_2(CH_3)_3$, auf demselben Wege aus Benzoylchlorid dargestellt, bildet farblose, bei 29° schmelzende Krystalle. Der Siedepunkt liegt oberhalb 360°. Durch Erhitzen des Benzoylmesitylens (135) mit Mesitylen und Al_2Cl_6 auf 150° entsteht Dibenzoylmesitylen, bei 117° schmelzende Prismen.

2. p-Ditolyläthan (91, 92), $CH(C_6H_4CH_3)_2 \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Paraldehyd und Toluol, durch Destillation von Ditolylpropionsäure und durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol und Aethylidenchlorid dargestellt, ist ein fast wasserhelles, bei 293—295° (723 Millim.) siedendes Oel. Durch Oxydation wird es in Dimethylbenzophenon und Toluylbenzoesäure übergeführt. Wird Aldehyd durch Dichloräther und Chloral ersetzt, so wird Ditolylchloräthan, $CH(C_6H_4CH_3)_2CH_2Cl$ und Ditolyltrichloräthan, $CH(C_6H_4CH_3)_2CCl_3$, erzeugt, von denen letzteres bei 89° schmelzende Krystalle bildet.

3. Dimethyldibenzyl (93), $CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3$, aus Xylylchlorid und Natrium erhalten, ist ein bei 296° siedendes Oel.

4. Dimethyldiphenyläthan (94), $\begin{matrix} CH(CH_3C_6H_5) \\ | \\ CH(CH_3C_6H_5) \end{matrix}$, aus Chloräthylbenzol, $C_6H_5CHClCH_3$, und Natrium dargestellt, krystallisirt aus Aether in farblosen, bei 123·5° schmelzenden Nadeln. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Methyldiphenylaceton, $CO\begin{matrix} CCH_3(C_6H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ (s. Pinacoline), entsteht ein bei 127·5—128·5° schmelzender Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{18}$ (95), welcher vielleicht mit jenem identisch ist.

5. Aethyldiphenyläthan (96), $C_6H_5C_2H_4C_6H_4C_2H_5$, aus Bromäthylbenzol, $C_6H_5C_2H_4Br$, Aethylbenzol und Zinkstaub dargestellt, giebt bei der Oxydation, neben Benzoylbenzoesäure und Terephtalsäure, das Keton, $C_6H_5C_2H_2OC_6H_4C_2H_5$, welches rhombische, bei 120° schmelzende Krystalle bildet.

6. Dibenzyläthan (97), $CH(C_6H_5CH_2)_2CH_3$?, entsteht durch Erhitzen von Acetophenon mit Jodwasserstoff und Phosphor und siedet gegen 300°.

Diphenyltrichlorquartan (98), $CH(C_6H_5)_2CH_2CCl_3$, aus Crotonchloralhydrat und Benzol dargestellt, krystallisirt aus Aether-Alkohol in farblosen, halbzolllangen, monoklinen Prismen, welche bei 80° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung zersetzt werden.

Dimethyldesoxybenzoin (117), $C_6H_5CH_2COC_6H_3(CH_3)_2$, entsteht durch Behandlung von m-Xylol und Phenylessigsäurechlorid mit Chloraluminium und bildet bei 92·5—93° schmelzende Krystalle. Ausser dem festen entsteht ein oberhalb 350° siedendes, flüssiges Dimethyldesoxybenzoin.

Aethyldesoxybensoin (117), $C_6H_5CH_2COC_6H_4C_2H_5$, auf analogem Wege aus Aethylbenzol erhalten, krystallisirt in kleinen, bei 64° schmelzenden Blättchen. Durch Oxydation entsteht Terephtalsäure, durch Jodwasserstoff wird es zu Aethyldibenzyl reducirt, durch Brom entsteht ein Bromsubstitutionsprodukt. Schmp. 113°.

Kohlenwasserstoffe, $C_{17}H_{20}$. — $C_{20}H_{26}$.

Tetramethyldiphenylmethan. Zwei Isomere. Benzylduryl (99), $C_6H_5CH_2C_6H(CH_3)_4$, durch Reduction des entsprechenden Ketons, des Benzoyldurols, $C_6H_5COC_6H(CH_3)_4$, dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 60·5° schmelzen. Siedep. 310°. Das Benzoyldurol entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Durol, $C_6H_2(CH_3)_4$, und Benzoylchlorid. Bei 119° schmelzende Krystalle. Siedep. 343—343·5°.

Benzylisoduryl (137) wird durch Digestion des entsprechenden Ketons mit Jodwasserstoff erhalten und bildet eine farblose, gegen 300° siedende Flüssigkeit. Das Benzoylisodurol, $C_6H_4COCH(CH_3)_4$, aus Benzoylchlorid und Isodurol erhalten, bildet bei 62—63° schmelzende Krystalle. Das Keton wird durch Natriumamalgam in ein Reductionsprodukt, wahrscheinlich Phenylisodurylcarbinol, $C_{17}H_{20}O$, oberhalb 360° siedendes Oel, übergeführt.

Methylpropyldiphenylmethan, Benzylcymol (100), $C_6H_5CH_2C_6H_3CH_3C_3H_7$, ist ein Oel. Siedep. 296—297 resp. 308°. Das entsprechende Keton, $C_6H_5COC_6H_3CH_3C_3H_7$, ist ein bei 340° siedendes Oel.

Dixylyläthan (138), $CH[C_6H_3(CH_3)_2]_2CH_3$, aus m-Xylol und Aethylidenchlorid mittelst Al_2Cl_6 erhalten, ist eine bei 169—172° (unter 11 Millim. Druck) siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Dixylketon (101), $CO[C_6H_3(CH_3)_2]_2$, aus Xylol, Chlorkohlenoxyd und Aluminiumchlorid erhalten, siedet bei 340°.

Hexamethyldiphenylmethan, Dimesitylmethan, $CH_2[C_6H_2(CH_3)_3]_2$, (72) aus Mesitylen und Methylenacetat dargestellt, krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 130° unter vorheriger Erweichung schmelzen.

Dicuminyl (102), $C_2H_4(C_6H_4C_3H_7)_2$, aus dem Chlorid des Cuminalkohols und Natrium dargestellt, bildet breite, dünne Blätter. Siedet oberhalb 360°.

Carboxylderivate des Diphenylmethans und seiner Homologen.*) Die Säuren sind nach der Basicität und dem Kohlenstoffgehalt geordnet.

Monocarbonsäuren.

Diphenylmethancarbonsäuren, Benzylbenzoesäuren, $C_6H_5CH_2C_6H_4CO_2H$. Die drei isomeren Säuren entstehen durch Reductionsmittel aus Benzoylbenzoesäuren resp. Benzhydrylbenzoesäuren und durch Oxydationsmittel aus Benzyltoluolen.

o-Benzylbenzoesäure (1), durch achttägige Einwirkung von Natriumamalgam auf o-Benzoylbenzoesäure dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser

*) 1) ROTERING, Jahresber. 1875, pag. 595—99. 2) SENFF, Ann. 220, pag. 244. 3) ZINKE, Ann. 161, pag. 102—105. 4) GRÄBE, Ber. 8, pag. 1054. 5) SENFF, Ann. 220, pag. 242. 6) v. PECHMANN, Ber. 13, pag. 1608. 7) HEMILIAN, Ber. 11, pag. 838. 8) PLASCUDA, Ber. 7, pag. 986. 9) ZINKE u. PLASCUDA, Ber. 6, pag. 907. 10) v. PECHMANN, Ber. 14, pag. 1865. 11) ADOR u. RILLIET, Ber. 13, pag. 320. 12) SENFF, Ann. 220, pag. 236. 13) ZINKE, Ann. 161, pag. 98. 14) ZINKE u. PLASCUDA, Ber. 7, pag. 982. 15) JENA, Ann. 155, pag. 77. 16) SYMONS u. ZINKE, Ann. 171, pag. 122. 17) E. FISCHER, Ber. 14, pag. 326. 18) JENA u. LIMPRICHT, Ann. 155, pag. 100. 19) JENA, Ber. 2, pag. 385. 20) BÖSLER, Ber. 14, pag. 327. 21) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 11, pag. 1017. 22) ZINKE u. THÖRNER, Ber. 11, pag. 1993. 23) BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 1595. 24) ZINKE, Ber. 10, pag. 996. 25) OGLIALORO, Jahresber. 1878, pag. 821. 26) WÜRTZ, Ann. Suppl. 8, pag. 51. 27) HODGKINSON, Soc. 37, pag. 485. 28) FRIEDEL u. CRAFTS, Ber. 14, pag. 1206; Compt. rend. 92, pag. 833. 29) WEILER, Ber. 7, pag. 1184. 30) ADOR u. CRAFTS, Ber. 10, pag. 2175. 31) MERZ u. WEITH, Ber. 10, pag. 758. 32) SPIEGEL, Ann. 219, pag. 40 u. ff. 33) HAISS, Ber. 15, pag. 1474. 34) BÄSLER, Ber. 14, pag. 326. 35) ZINKE, Ber. 9, pag. 1761. 36) WEBER, Jahresber. 1878, pag. 402—3. 37) BREIER u. ZINKE, Ann. 198, pag. 182. 38) F. MEYER, Ber. 15, pag. 636. 39) GRELY u. F. MEYER, Ber. 15, pag. 639. 40) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 155, pag. 66; ZAGUMENNY, Ann. 184, pag. 163 u. ff. 41) REIMER, Ber. 14, pag. 1802. 42) DÖBNER, Ann. 210, pag. 278. 43) ZINKE, Ber. 9, pag. 32. 44) REIMER, Ber. 13, pag. 747. 45) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 2208. 45) BÖTTINGER, Ber. 16, pag. 2071. 47) BAYER u. PERKIN, Ber. 16, pag. 2133. 48) Dies., Ber. 17, pag. 60. 49) SPIEGEL, Ann. 219, pag. 1 u. ff. 50) STRECKER u. MÖLLER, Ann. 113, pag. 56.

in glänzenden Nadeln, welche bei 114° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Das Bariumsalz, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 5\frac{1}{2}H_2O$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

m-Benzylbenzoesäure (2) wird durch Erhitzen von m-Benzhydrylbenzoesäure mit Jodwasserstoff auf 167° oder durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Brom-m-Toluylsäure und Benzol dargestellt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, welche bei 107—108° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Das Bariumsalz, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

p-Benzylbenzoesäure (3, 4), durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf p-Benzoylbenzoesäure und durch Salpetersäure auf p-Benzyltoluol entstehend, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in atlasglänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 154—155° (157°) schmelzen. In kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Das Bariumsalz, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet glänzende Blättchen und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Benzhydrylbenzoesäuren, $C_6H_5CH(OH)C_6H_4CO_2H$. Die drei isomeren Säuren entstehen durch Reduction der entsprechenden Benzoylbenzoesäuren mit Zink und Salsäure oder Natriumamalgam.

o-Benzhydrylbenzoesäure (1). Die freie Säure ist nicht existenzfähig. Das Anhydrid,
$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-C_6H_4CO \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O\text{———————}\end{array}$$
, welches durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylbenzoesäure mit Zink und Salzsäure entsteht, krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln. Schmp. 115°. Unlöslich in Wasser. Durch Erhitzen mit PCl_5 auf 140° entsteht Anthrachinon. Die Salze entstehen durch Einwirkung von Alkalien bei Gegenwart von Alkohol auf das Anhydrid. Sie werden durch Wasser zersetzt; Säuren fällen aus ihnen das Anhydrid.

m-Benzhydrylbenzoesäure (5) krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in atlasglänzenden, bei 121° schmelzenden Nädelchen. Nicht unzersetzt sublimirbar.

Das Calciumsalz, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ca + 5H_2O$, ist ein weisses Krystallpulver.

Natriumsalz, $C_{14}H_{11}O_3Na + 4H_2O$, bildet weisse Nadeln.

p-Benzhydrylbenzoesäure (1, 3) krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 164—165° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich, nicht unzersetzt destillirbar.

Calciumsalz, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ca + 5H_2O$, bildet weisse Nadeln.

Natriumsalz, $C_{14}H_{11}O_3Na$, bildet kleine, glänzende Blättchen. Der

Methyläther (1), $C_{14}H_{11}O_3CH_3$, bildet lange, bei 109—110° schmelzende Prismen. Der

Aethyläther (1), $C_{14}H_{11}O_3C_2H_5$, ist ein Syrup.

Benzoylbenzoesäuren, $C_6H_5COC_6H_4CO_2H$. Die drei isomeren Modificationen entstehen durch Oxydation der entsprechenden Benzyltoluole und Phenyltolylketone mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die o- und m-Benzoylbenzoesäure werden auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Phtalsäurechlorid resp. Isophtalsäurechlorid dargestellt.

o-Benzoylbenzoesäure (8, 9), $C_6H_5COC_6H_4CO_2H + H_2O$. Zur Darstellung (6) werden 100 Grm. frisch geschmolzenes Phtalsäureanhydrid in 1 Kgrm. Benzol gelöst und in die heisse Mischung nach und nach 150 Grm. Aluminiumchlorid eingetragen. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt wird mit Salzsäure zerlegt, mit Sodalösung aufgenommen und die

aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure gefällte Säure durch einmaliges Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt.

Die Säure entsteht auch durch Oxydation des Diphenylenphenylmethans (7). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln des triklinen Systems. Sie schmilzt (8) bei 85—87° (lufttrocken bei 93—94°), nach dem Austreiben des Krystallwassers im Wasserbade bei 127—128°. Sie liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf ca. 180° Anthrachinon, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinonsulfosäure. Verbindet sich mit Phenolen zu Phtaleïnen, unter Einwirkung von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen zu Phtaliden (10).

Das Bariumsalz (8) und das Calciumsalz sind löslich in heissem Alkohol. Methyläther (8), $C_{14}H_9O_3CH_3$, bildet rhombische, bei 52° schmelzende Prismen, der Aethyläther (8), $C_{14}H_9O_3C_2H_5$, bei 58° schmelzende Rhomboeder.

Anhydrid $(C_6H_5COC_6H_4CO)_2O$ (10), durch Erhitzen des gemischten Essigsäureanhydrids auf 200° entstehend, bildet bei 120° schmelzende Prismen.

Benzoylbenzoe-Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix} C_6H_5COC_6H_4CO \\ CH_3CO \end{matrix}O$ (10). Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid (2 Thle.) und Benzoylbenzoesäure (1 Thl.) dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in grossen, kochsalzähnlichen, bei 112° schmelzenden Krystallen.

m-Benzoylbenzoesäure (11, 12) wird am besten durch Oxydation der Benzhydrylbenzoesäure dargestellt. Sie entsteht auch durch Erhitzen von 1 Mol. Benzoesäureanhydrid (42) mit 2 Mol. Benzoylchlorid und Chlorzink, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen. Schmp. 161°. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Das Calciumsalz, $(C_{14}H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Methyläther (12), $C_{14}H_9O_3 \cdot CH_3$, bildet glasglänzende, bei 62° schmelzende Prismen.

p-Benzoylbenzoesäure (9, 13) entsteht auch durch Oxydation von α-Dibenzylbenzol (43) und Phenylbenzophenon. Zur Darstellung wird das rohe Benzyltoluol mit Chromsäuregemisch oxydirt und die Säure mit Hülfe des in Wasser schwer löslichen Barytsalzes und in Alkohol unlöslichen Kalksalzes von der o-Säure getrennt.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in monoklinen Blättchen, welche bei 194° schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether.

Das Bariumsalz, $(C_{14}H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$, ist schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Calciumsalz, $(C_{14}H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$, ist unlöslich in Alkohol.

Der Methyläther (8), $C_{14}H_9O_3 \cdot CH_3$, bildet atlasglänzende, bei 107° schmelzende Blättchen, der

Aethyläther (8), $C_{14}H_9O_3 \cdot C_2H_5$, tafelförmige, monokline, bei 52° schmelzende Krystalle.

Dinitro-p-Benzoylbenzoesäure (8), $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$, durch Eintragen der Säure in Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in glänzenden, bei 240° schmelzenden Blättchen. Die Salze krystallisiren gut. Eine isomere (14), bei 211—212° schmelzende Säure entsteht durch Oxydation des Dinitro-p-Phenyltolylketons.

Diphenylessigsäure, $CH(C_6H_5)_2COOH$. Die Säure wird durch Erhitzen von Diphenylglycolsäure (15), $COH(C_6H_5)_2CO_2H$, mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) auf 150° und durch Einwirkung von Zinkstaub auf Phenylbromessigsäure (16), $CHBrC_6H_5COOH$, und Benzol dargestellt. Ihr Nitril entsteht durch Erhitzen von Diphenylbrommethan, $(C_6H_5)_2CHBr$, mit Cyanquecksilber auf 165°.

Zur Darstellung (16) aus Phenylbromessigsäure wird 1 Thl. in 2 Thln. Benzol gelöst und

unter Erwärmen in Zinkstaub eingetragen. Das Produkt wird nach dem Verdampfen des Benzols mit Natriumcarbonat gekocht, die Säure gefällt, in das Barytsalz übergeführt und dieses in den Aethyläther umgewandelt, welcher durch Verseifen die reine Säure liefert.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in durchsichtigen, feinen Nadeln, aus Alkohol in flachen Blättern, welche bei 145—146° schmelzen. Nicht unzersetzt flüchtig. In Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird sie zu Benzophenon oxydirt.

Das Bariumsalz, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, in heissem Wasser nur wenig löslich, bildet Nadeln. Es vereinigt sich mit 2 Mol. Alkohol. Das Calciumsalz, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet atlasglänzende Nadeln. Ebenfalls schwer löslich. Silbersalz, $C_{14}H_{11}O_2Ag$, ist ein weisser Niederschlag.

Diphenylessigsäureäthyläther (16), $CH(C_6H_5)_2CO_2C_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, rektangulären Säulen, welche bei 57—58° schmelzen.

Diphenylessigsäurealdehyd (37), $CH(C_6H_5)_2COH$, entsteht durch Kochen von Hydro- oder Isohydrobenzoin mit verdünnter Schwefelsäure und ist frisch bereitet ein farbloses, dünnflüssiges Oel, welches unter geringer Zersetzung bei 315° siedet und allmählich gelb wird. Schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Oxydationsmittel entsteht Benzophenon. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird neben Diphenylmethan und Benzhydrol eine kleine Menge Diphenylessigsäure gebildet. Mit saurem schwefligsaurem Natron entstehen krystallinische Verbindungen. Beim längeren Stehen scheidet sich aus Diphenylessigsäurealdehyd ein krystallinischer Körper ab, verschieden nach dem Ursprunge des Aldehydes.

Diphenylglycolsäure, Benzilsäure, $C(OH)(C_6H_5)_2COOH$. Dieselbe entsteht durch Erhitzen von Benzil (15) mit Kali und durch Kochen von Diphenylbromessigsäure (16), $CBr(C_6H_5)_2COOH$, mit Barytwasser.

Zur Darstellung (15, 17) trägt man Benzil in die fünffache Menge Aetzkali, welches mit wenig Wasser geschmolzen ist, fällt die Lösung mit Salzsäure und trennt sie von etwa entstandener Benzoesäure durch Behandeln mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Sodalösung, welche die Benzoesäure zurücklässt.

Sie krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Nadeln, welche bei 110° röthlich werden und bei 150° schmelzen. In Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich. In conc. Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich. Durch Oxydation entsteht Benzophenon. Eine Aethylbenzilsäure (18), $C_{14}H_{11}O_3(C_2H_5)$, entsteht durch Erhitzen von Benzoin mit Alkohol und Natrium. Beim Erhitzen (19) der Benzilsäure auf 180° entsteht unter Wasserabspaltung eine bei 96° schmelzende, in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Das Bariumsalz, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba + 6H_2O$, bildet weisse Krystallkrusten und krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Nadeln. Das Silbersalz ist ein zersetzlicher Niederschlag. Der Aethyläther ist flüssig.

Dimethoxydiphenylglycolsäure, Anisilsäure (20), $C(OH)(C_6H_4OCH_3)_2COOH$, in analoger Weise aus Anisil dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 164° schmelzenden Nadeln.

o-Dibenzylcarbonsäure (21), $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CO_2H$, durch Erhitzen von Desoxybenzoincarbonsäure, $C_6H_5CH_2COC_6H_4CO_2H$, mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 190° entstehend, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schiffförmigen Tafeln. Schwache Säure.

o-Desoxybenzoincarbonsäure (21), $C_6H_5CH_2COC_6H_4CO_2H + H_2O$, beim Kochen des Benzylidenphtalyls, $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CHC_6H_5$, welches als ihr Anhydrid angesehen werden kann, mit Kalilauge entstehend, krystallisirt aus heissem

Wasser in zolllangen, glänzenden, zugespitzten Prismen, welche bei 74—75° schmelzen. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure, und ist die Säure dann halbflüssig. Das Benzylidenphtalyl (21) wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure mit Natriumacetat gewonnen und krystallisirt in dicken, farblosen Prismen. Schmp. 98—99°. Erstarrungspunkt 75°. Unlöslich in Wasser, löslich inAlkohol.

Diphenylmethylessigsäure (α-Diphenylpropionsäure), $CCH_3(C_6H_5)_2COOH$, entsteht durch Oxydation des Acetophenonpinakolins (22), $CO{C(C_6H_5)_2CH_3 \atop CH_3}$, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein kaltes Gemisch von Brenztraubensäure (23) und Benzol. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in breiten Nadeln, aus heissem, verdünnten Alkohol in farnkrautartig verzweigten Blättchen, bei langsamem Verdunsten in Würfeln. Schmp. 173°. Siedet oberhalb 300° unzersetzt. In Benzol, Chloroform, Aether leicht löslich. Durch Oxydation entsteht Benzophenon und Benzoesäure.

Das Bariumsalz, $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ba + 2H_2O$, ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Das Calciumsalz, $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, gleicht dem Bariumsalz. Der Methyläther ist flüssig.

Diphenylpropionsäure (46), $C_{15}H_{14}O_4$, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Brenztraubensäure und Phenol erhalten. Weisse, körnige, amorphe Masse, löslich in Aceton und Essigäther, unlöslich in Wasser. Barium- und Calciumsalz sind ebenfalls amorph.

Phenyl-p-Tolylessigsäure, $CHC_6H_5(C_6H_4CH_3)COOH$ (24), entsteht neben einer geringen Menge der Orthosäure durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Toluol und Zinkstaub. Aus heissem Wasser wird sie in dünnen, gezackten Blättchen abgeschieden, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung werden fast rechtwinkelige Tafeln erhalten. Schmp. 115°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. Durch Oxydation entsteht Tolylphenylketon und Benzoylbenzoesäure.

Das Kaliumsalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in grossen, monoklinen Tafeln. Das Calciumsalz ist schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln mit 2 Mol. H_2O.
Aethyläther bildet tafelförmige, bei 34° schmelzende Krystalle, das
Amid feine, bei 161° schmelzende Nadeln.

Phenylbenzylessigsäure, $CHC_6H_5(C_6H_5CH_2)COOH$, wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenylzimmtsäure (25), $C(C_6H_5)(CHC_6H_5)CO_2H$, erhalten. Ihr Aethyläther (26) entsteht auch durch Behandlung eines Gemenges von Benzylchlorid und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 84° schmelzen. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eine bei 120° schmelzende Phenylbenzylessigsäure (27) entsteht beim Erhitzen von phenylessigsaurem Benzyläther mit Natrium.

p-Toluyl-o-Benzoesäure (28), p-Toluolpthaloylsäure, $(CH_3C_6H_4)COC_6H_4CO_2H + H_2O$, die Ketonsäure der bis jetzt nicht bekannten Methylbenzylbenzoesäure, $CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4CO_2H$, wird durch Erhitzen von 200 Grm. Toluol und 100 Grm. Phtalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid, Kochen der Masse mit viel Wasser und Umkrystallisiren des Ausgeschiedenen aus heissm Toluol dargestellt. Sie bildet kurze Nadeln oder Prismen, und schmilzt wasserfrei bei 146°. In kaltem und heissem Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol etc. löslich. Durch schmelzendes Kali entsteht p-Toluylsäure und Benzoesäure Die Salze bilden meist mikroskopische Krystalle

Bariumsalz, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$, ist schwer löslich. Natrium-, Kalium- und Calciumsalz sind leicht löslich. Kupfersalz, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Cu + 4H_2O$, bildet lange Blätter.

Methyläther bildet kurze, bei 53° schmelzende Prismen. Aethyläther schmilzt bei 68—69°.

Toluylbenzoesäure (29), $(CH_3C_6H_4)COC_6H_4CO_2H$, entsteht neben Ditolylketon und Benzophenondicarbonsäure bei der Oxydation von Ditolylmethan oder Ditolyläthan. Sie wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Säuren gallertartig abgeschieden, krystallisirt jedoch aus Methylalkohol oder Aceton in glänzenden Nadeln, welche bei 222° resp. 228° (30) schmelzen. In kaltem und heissem Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aceton etc. löslich.

Das Kaliumsalz, $C_{15}H_{11}O_3K$, bildet lange, weisse Nadeln, schwerer löslich in Wasser als das Kaliumsalz der Benzophenondicarbonsäure.

Dibenzylessigsäure (31), $CH(CH_2C_6H_5)_2COOH$. Zu ihrer Darstellung wird das Reactionsprodukt von Natrium auf Essigäther mit Benzylchlorid auf 200° erhitzt, das bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibende Oel destillirt, das oberhalb 300° Uebergegangene verseift, und die mit Salzsäure abgeschiedene Säure durch Destillation im Kohlensäurestrom und Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt.

Farblose, prismatische Krystalle, welche bei 85° schmelzen. In Wasser nicht, in Aether und Alkohol leicht löslich.

Das Bariumsalz, $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ba$, und das Calciumsalz, $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$, bilden in kaltem Wasser schwer lösliche Niederschläge. Sie geben bei der Destillation Dibenzylmethan.

Dibenzylglycolsäure (32) (Oxatolylsäure), $C(OH)(C_6H_5CH_2)_2 \cdot CO_2H$. Dieselbe entsteht neben Kohlensäure und Methylalkohol beim Kochen von Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$, mit verdünnter Kalilauge und kann ausserdem durch Erhitzen ihres Nitrils mit Salzsäure auf 140—160° dargestellt werden. Sie krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen, welche bei 156—157° schmelzen. Zerfällt mit conc. Kalilauge in Toluol und Oxalsäure.

Der Methyläther bildet farblose, bei 71° schmelzende Nadeln.

Nitril, $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)CN$, durch Einwirkung von Salzsäure auf äquivalente Mengen von Cyankalium und Dibenzylketon dargestellt, krystallisirt in flachen Rhomben. Schmilzt bei 118° unter Spaltung in Blausäure und Dibenzylketon.

Amid, $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)CONH_2$, farblose, bei 192—193° schmelzende Nadeln.

Acetyldibenzylglycolsäure, $(C_6H_5CH_2)_2CO(COCH_3)CO_2H$, bildet bei 106° schmelzende Blättchen. Geht durch Erhitzen in das

Anhydrid, $C_{16}H_{14}O_2$, über. Glasglänzende, bei 169° schmelzende Prismen.

Dibenzoylessigsäure (47), $CH(COC_6H_5)_2COOH$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Benzoylessigäthers und liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali die freie Säure. Krystallisirt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 109° schmelzen. Der Aether ist ein dickes Oel.

Xylolphtaloylsäure (38), $(CH_3)_2C_6H_3COC_6H_4COOH$, existirt in drei Modificationen, welche durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die drei Xylole und Phtalsäureanhydrid entstehen.

o-Xylolphtaloylsäure, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in schiefwinkligen Tafeln, welche in wasserfreiem Zustande bei 161·5° schmelzen. Durch schmelzendes Kali wird p-Xylylsäure (Schmp. 162°) und Benzoesäure gebildet.

m-Xylolphtaloylsäure bildet feine Nadeln, welche unter Wasser schmelzen und in demselben sehr wenig löslich sind. Mit schmelzendem Kali entsteht Benzoesäure und 1·2·4-Xylylsäure (Schm. 126°).

p-Xylolpthaloylsäure kann nicht krystallinisch erhalten werden, sondern

bildet eine glasige Masse. Durch Schmelzen mit Kali entsteht neben Benzoesäure Isoxylylsäure (Schmp. 132°).

Pseudocumolphtaloylsäure (38), $(CH_3)_3C_6H_2COC_6H_4COOH$, wird aus Pseudocumol und Phtalsäureanhydrid erhalten und bildet bei 146·5° schmelzende Krystalle.

Mesitylenphtaloylsäure (39), $(CH_3)_3C_6H_2COC_6H_4COOH$, in analoger Weise aus Mesitylen dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in rhomboëdrischen Kryställchen, welche bei 212—212·5° schmelzen.

p-Ditolylpropionsäure (33), $C(CH_3)(C_6H_4CH_3)_2CO_2H$, entsteht durch Eintragen von Toluol in ein kalt gehaltenes Gemisch von Brenztraubensäure und Schwefelsäure. Sie bildet durchscheinende bis durchsichtige, monokline Krystalle, welche bei 151—152° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol. Bei der Destillation mit Aetzkalk entsteht Ditolyläthan. Durch übermangansaures Kali wird die Säure zu Diphenyläthantricarbonsäure oxydirt, welche unter Abspaltung von Kohlensäure in Diphenyläthandicarbonsäure umgewandelt wird.

Das Ammoniumsalz bildet schöne Nadeln und verliert beim Umkrystallisiren Ammoniak. Das Bariumsalz und Bleisalz bilden in Wasser schwer lösliche Pulver.

Dinitroditolylpropionsäure (33), $C_{18}H_{16}(NO_2)_2O_2$, durch Eintragen der Säure in abgekühlte Salpetersäure erhalten, bildet gelbliche Krystalle, welche bei 129° unter Zersetzung schmelzen.

Tetranitroditolylpropionsäure (33), $C_{18}H_{14}(NO_2)_4O_2$, durch Einwirkung von Salpeter- und Schwefelsäure auf Ditolylpropionsäure dargestellt, bildet goldgelbe Krystalle, welche bei 223—225° unter Bräunung schmelzen.

Duruylbenzoesäure (28), $(CH_3)_4C_6HCOC_6H_4COOH$, entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Durol mit Aluminiumchlorid und bildet aus Eisessig umkrystallisirt, farblose, oberhalb 260° schmelzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Toluol.

Das Bariumsalz, $(C_{18}H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$, ist ein sehr wenig löslicher Niederschlag.

Cuminilsäure (34), $C(OH)(C_3H_7C_6H_4)_2CO_2H$. Durch Einwirkung von Kali auf Cuminil dargestellt, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in feinen, bei 119—120° schmelzenden Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Diäthylcarbobenzoesäure (40), $C_{18}H_{18}O_2$. Die Säure entsteht neben Phenylbenzylcarbinol, beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit alkoholischer Kalilauge:

$$3C_6H_5CH_2COC_6H_5 + 2C_2H_5OH = 2C_6H_5CH_2CH(OH)C_6H_5 + H_2O + C_{18}H_{18}O_2.$$

Sie krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, welche bei 102° schmelzen. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether, Eisessig und kochendem Alkohol. Durch schmelzendes Kali wird die Säure bei 200° in Benzoesäure und Diäthylbenzoesäure zerlegt. Wird Desoxybenzoin mit Aetzkali und den Homologen des Aethylalkohols erhitzt, so entstehen Homologe der Diäthylcarbobenzoesäure.

Dipropylcarbobenzoesäure, $C_{20}H_{22}O_2$, aus normalem Propylalkohol dargestellt, existirt in zwei isomeren Modificationen. Die α-Säure, welche am schwersten löslich in Alkohol ist, bildet blättrige, bei 139° schmelzende, die β-Säure octaëdrische, bei 90° schmelzende Krystalle.

Diisobutylcarbobenzoesäure, $C_{22}H_{26}O_2$, bildet rhombische, bei 148° schmelzende Tafeln.

Diisoamylcarbobenzoesäure, $C_{21}H_{30}O_2$. Lange, feine Nadeln.

Dicarbonsäuren.

Diphenylmethandicarbonsäure, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(CO_2H)_2}{C_6H_5}$, ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

Benzylisophtalsäure (35), durch mehrtägige Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylisophtalsäure erhalten, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, bei 242—243° schmelzend. Selbst in heissem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Bariumsalz, $C_{15}H_{10}O_4Ba$, ist ein Krystallpulver, schwerer in heissem, als in kaltem Wasser löslich.

Benzylterephtalsäure (36), durch Reduction der Benzoylverbindung dargestellt, bildet ein ebenfalls schwer lösliches Bariumsalz.

Benzhydrylphtalsäure, $CH(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(CO_2H)_2}{C_6H_5}$. Die freien Säuren sind nicht existenzfähig und liefern unter Wasserabspaltung Anhydride. Auch die Salze sind nur in alkoholischer Lösung beständig.

Benzhydrylisophtalsäureanhydrid (35), $C_6H_5 - \underset{|}{CH} - \underset{|}{C_6H_3}CO_2H$.
O —— CO

Durch Reduction der Benzoylisophtalsäure mit Zink und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol in dicken Nadeln, welche bei 206—207° schmelzen. Einbasische Säure.

Das Bariumsalz, $(C_{15}H_9O_4)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln.

Das Anhydrid der Benzhydrylterephtalsäure (36) ist wenig untersucht.

Diphenylketondicarbonsäure, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(CO_2H)_2}{C_6H_5}$. Zwei Modificationen.

Benzoylisophtalsäure (35) entsteht durch Oxydation von Benzylisoxylol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in dicken Krusten, aus Aggregaten prismatischer Krystalle bestehend. Sie schmilzt bei 278—280°. Schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich.

Das Bariumsalz, $C_{15}H_8O_5Ba + H_2O$, ist in kaltem Wasser leicht, schwer in heissem löslich.

Methyläther, $C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$, schmilzt bei 117—118°.

Aethyläther, $C_{15}H_8O_5(C_2H_5)_2$, bildet farblose, bei 95° schmelzende Nadeln.

Benzoylterephtalsäure (36) wird durch Oxydation von Benzylcymol erhalten und ist ein in Wasser fast unlöslicher, in Aether und Alkohol leicht löslicher Körper.

Bariumsalz, $C_{15}H_8O_5Ba + 5H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Körner.

Methyläther, $C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$, bildet bei 100—101° schmelzende Nadeln, der Aethyläther, $C_{15}H_8O_5(C_2H_5)_2$, bei 100—101° schmelzende, quadratische Prismen.

Benzophenondicarbonsäure (29), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4CO_2H}{C_6H_4CO_2H}$, durch Oxydation von Ditolylmethan resp. Dimethylbenzophenon neben Toluylbenzoesäure entstehend, wird aus ihren Salzen gallertartig abgeschieden und schmilzt oberhalb 300°.

Dibenzyldicarbonsäure (41, 44), Diphenylbernsteinsäure, $(C_6H_5)_2C_2H_2(CO_2H)_2$, existirt in zwei Modificationen (α und β), welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die stark verdünnte alkalische Lösung von Diphenylmaleïnsäureanhydrid entstehen. Die Trennung beruht auf der Schwerlöslichkeit des α-dibenzyldicarbonsauren Baryts. Die α-Säure geht durch Erhitzen

mit Salzsäure auf 200° in die β-Säure, letztere durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200° in die α-Säure über. Beide Säuren liefern dasselbe Anhydrid, geben bei der Destillation mit Kalk, Dibenzyl und Stilben, und liefern bei der Oxydation Benzoesäure.

α-Dibenzyldicarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_5CHCO_2H \\ | \\ C_6H_5CHCO_2H \end{matrix} + H_2O$, auch durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigsäure, $C_6H_5CHBrCO_2H$, erhalten, bildet dicke, harte Prismen oder Tafeln. Sie schmilzt bei 183° unter Bildung des bei 222° schmelzenden Anhydrids. Die Salze sind meist schwer löslich.

Aethyläther, $C_{14}H_{12}(CO_2C_2H_5)_2$. Silberglänzende, bei 84—85° schmelzende Nadeln. Die Aethersäure schmilzt bei 140°.

Anhydrid, $C_{16}H_{12}O_3$, eine amorphe, gelbliche, grün fluorescirende Masse, krystallisirt aus Chloroform.

α-Dinitrodibenzyldicarbonsäure, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(CO_2H)_2 + H_2O$. Amorphe Masse, welche über 100° schmilzt, bei 150° fest wird und dann bei 226° schmilzt.

β-Dibenzyldicarbonsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 229° schmelzenden Nadeln. Die Salze sind in Wasser meist löslich. Durch conc. Schwefelsäure wird sie in Dibenzyldicarbonid, $C_{16}H_{10}O_2$ (Schmp. 202°), übergeführt.

Aethyläther, $C_{14}H_{12}(CO_2C_2H_5)_2$, glanzlose, bei 136° schmelzende Nadeln.

β-Dinitrodibenzyldicarbonsäure, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(CO_2H)$. Schmp. 242°.

Dibenzyldicarbonsäurenitril (41, 44), $\begin{matrix} C_6H_5-CHCN \\ | \\ C_6H_5-CHCN \end{matrix}$, durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromacetonitril, $C_6H_5CHBrCN$, und durch Reduction von Dicyanstilben dargestellt, bildet bei 218° schmelzende Nadeln. Mit Salzsäure entsteht nur die β-Säure.

Diphenyläthandicarbonsäure (33), $C_{16}H_{14}O_4$, entsteht beim Erhitzen der Diphenyläthantricarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Lange Nadeln, welche bei 275° schmelzen, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich, schwer in Wasser. Das Calciumsalz ist in Wasser schwer löslich.

o-Aethylenbenzylcarbonsäure (45), $\begin{matrix} CH_2CH_2C_6H_4CO_2H \\ | \\ CH_2CH_2C_6H_4CO_2H \end{matrix}$, Reductionsprodukt der o-Aethylenbenzoylcarbonsäure, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und rohem Phosphor entstehend. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, warzenförmigen Krystallgruppen, welche bei 196—198° unter vorheriger Erweichung schmelzen.

o-Aethylenbenzoylcarbonsäure (45), $\begin{matrix} CH_2COC_6H_4CO_2H \\ | \\ CH_2COC_6H_4CO_2H \end{matrix}$, entsteht durch Kochen des Aethindiphtalyls mit Kalilauge. Dicke Prismen, welche bei 165·5—166·5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, in Wasser unlöslich. Die Säure bildet krystallisirende Salze. Durch Erhitzen geht sie unter Verlust von 1 Mol. Wasser in das bei 228—230° schmelzende Anhydrid, $C_{18}H_{12}O_5$ über. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das in schönen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Anhydrid der o-Aethylenbenzhydrylcarbonsäure erhalten.

Das Aethindiphtalyl (41), $C_{18}H_{10}O_4$, $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_2H_2{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$, wird durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure mit Natriumacetat

dargestellt. Es krystallisirt aus siedendem Nitrobenzol in zolllangen, gelben Nadeln, welche oberhalb 350° schmelzen.

Dibenzoylbernsteinsäure (48), $\begin{array}{l} CH(COC_6H_5)CO_2H \\ | \\ CH(COC_6H_5)CO_2H \end{array}$, ist nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumbenzoylessigäther, $C_6H_5COCHNaCO_2C_2H_5$. Der Aether krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, welche bei 125—126° schmelzen. Wird der Aether längere Zeit mit wässriger Schwefelsäure gekocht, so bildet sich unter Wasserabspaltung das

Dibenzoylbernsteinsäurelacton, $C_{18}H_{12}O_5$, welches kleine, bei 230° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei der Salzbildung nimmt das Lacton 1 Mol. Wasser auf. Die Salze entsprechen der Formel $C_{18}H_{12}O_6(R')_2$. Wird das Lacton mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht

Dibenzoylbernsteinsäuredilacton, $C_{18}H_{10}O_4$, welches in silberglänzenden, bei 254—255° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch Kochen mit Alkalien entstehen unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser Salze der Dibenzoylbernsteinsäure. Im nahen Zusammenhang mit den Lactonen der Dibenzoylbernsteinsäure steht die

Pulvinsäure (49), $C_{18}H_{12}O_5$: $C_6H_5-\overset{COOH}{\overset{|}{C}}=\underset{\underset{O}{|}}{C}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=\underset{\underset{CO}{|}}{C}-C_6H_5$ (O —— CO). Dieselbe entsteht aus ihrem Methyläther, der Vulpinsäure, $C_{18}H_{11}O_5\cdot CH_3$, beim Kochen mit Kalkmilch und krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, hellgelben Tafeln des monosymmetrischen Systems, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. Schmelzpunkt 214—215°. Bei höherer Temperatur entsteht Wasser und ein Anhydrid. Schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol, selbst in der Wärme. Durch Kaliumpermanganat wird Oxalsäure und Phenylyloxylsäure gebildet. Die Säure ist zweibasisch und liefert zwei Reihen von Salzen und Aethern.

Das saure Silbersalz, $C_{18}H_{11}O_5Ag$, bildet kleine, concentrisch gruppirte Prismen. Das neutrale Silbersalz, $C_{18}H_{10}O_5Ag_2 + H_2O$, krystallisirt in blassgelben Nadeln. Das sehr charakteristische Bariumsalz bildet schwer lösliche, goldglänzende Blättchen.

α-Methylpulvinsäure, Vulpinsäure, $C_{18}H_{11}O_5\cdot CH_3$. Dieselbe findet sich in der Flechte *Cetraria vulpina* und lässt sich derselben durch Kochen mit Kalkmilch entziehen. Sie entsteht aus dem Pulvinsäureanhydrid durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali. Krystallisirt aus Alkohol in gelben, monoklinen, quadratisch erscheinenden Blättern. Schmp. 148°. Unter 200° erhitzt zerfällt sie in Methylalkohol und Pulvinsäureanhydrid. Durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge wird sie in Kohlensäure, Methylalkohol und Dibenzylglycolsäure gespalten.

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2CO_2 + CH_4O.$$

Beim Kochen mit Barytwasser wird Oxalsäure, Methylalkohol und Phenylessigsäure gebildet.

$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = 2C_6H_5CH_2CO_2H + CH_4O + C_2H_2O_4.$$

Durch Kochen mit Acetanhydrid wird Acetylvulpinsäure erzeugt. Die Salze sind krystallinisch und gelb gefärbt. Eine isomere β-Methylpulvinsäure entsteht neben Pulvinsäureanhydrid beim Erhitzen der Vulpinsäure auf 200° und bildet goldglänzende, dünne Blätter, welche bei 124° schmelzen.

α-Aethylpulvinsäure, $C_{18}H_{11}O_5\cdot C_2H_5$, krystallisirt in gelben, durchsichtigen Tafeln, welche bei 127—128° schmelzen.

Dimethylpulvinsäure, $C_{18}H_{10}O_5(CH_3)_2$, aus dem neutralen Silbersalz der Pulvinsäure und Jodmethyl erhalten, krystallisirt in farblosen, bei 138—139° schmelzenden Nadeln.

Pulvinaminsäure, $C_{18}H_{13}NO_4$, wird durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak und Aceton auf das Pulvinsäureanhydrid gebildet. Monokline, gelbe, bei 220° schmelzende Prismen.

Pulvinsäureanhydrid, $C_{18}H_{10}O_4$, dessen Bildung aus Vulpinsäure schon erwähnt wurde, entsteht beim Erhitzen der Pulvinsäure für sich oder besser mit Acetylchlorid. Kleine, mikroskopische Nadeln, welche bei 220—221° schmelzen. Sublimirbar. In Alkohol kaum löslich, leichter in Benzol und Aceton. Mit alkoholischen Alkalilaugen bildet es alkylpulvinsaure Salze.

Carboxycornicularsäure, $C_{18}H_{14}O_5$. Die Säure entsteht neben Cornicularsäure, Dihydro- und Isodihydrocornicularsäure bei der Behandlung einer kochenden, ammoniakalischen Lösung von Pulvinsäure mit Zinkstaub. Die freie Säure ist nicht bekannt. Das Lacton, $C_{18}H_{12}O_4$, krystallisirt in gelben, bei 215° schmelzenden Prismen. Es verhält sich wie eine einbasische Säure und bildet gelbgefärbte Salze. Die Alkalisalze liefern beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure Salze der

Cornicularsäure, $C_{17}H_{14}O_3$, welche aus Benzol in glänzenden, farblosen, bei 123° schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Das Lacton, $C_{17}H_{12}O_2$, bildet gelbe, bei 141° schmelzende Nadeln. Wird die Cornicularsäure mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, so geht sie in

Dihydrocornicularsäure, $C_{17}H_{16}O_3$, über, welche aus Alkohol in glasglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt. Schmp. 134°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol. Durch Erhitzen auf 200° wird sie unter Wasserabspaltung in das bei 116—117° schmelzende Lacton, Diphenyloxyangelicalacton übergeführt. Durch Eindampfen mit überschüssiger Kalilauge wird sie in Toluol und Phenylbernsteinsäure gespalten. Dihydrocornicularsäure ist einbasisch. Die Salze sind amorph. Wird Dihydrocornicularsäure in wässriger Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure mit Natriumamalgam behandelt, so nimmt sie zwei Atome Wasserstoff auf und bildet

Tetrahydrocornicularsäure, $C_{17}H_{18}O_3$, ein dickflüssiges, farbloses Oel, welches sehr leicht schon beim Stehen in sein Anhydrid, $C_{17}H_{16}O_2$, das Lacton der Diphenylvaleriansäure, übergeht. Dasselbe krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in weichen, farblosen, bei 69—71° schmelzenden Prismen.

Diphenyläthantricarbonsäure (33), $C_{17}H_{14}O_6$, wird durch Oxydation von Ditolylpropionsäure mit Kaliumpermagnat dargestellt. Glänzende, farblose Krystalle, welche bei 253—255° schmelzen. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich. Das neutrale Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz ist ebenfalls ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Auch die sauren Salze krystallisiren.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Diphenylgruppe.*)

Stilben, Toluylen, β-Diphenyläthylen, $C_{14}H_{12} = C_6H_5CH = CHC_6H_5$, ist das Zersetzungsprodukt der verschiedenartigsten Toluol- und Benzylderivate.

*) 1) KLINGER, Ber. 10, pag. 1878. 2) LIPPMANN u. HAWLICZEK, Jahresber. 1877, pag. 405. 3) MÄRKER, Ann. 136, pag. 91. 4) OTTO u. DREHER, Ann. 154, pag. 176. 5) BEHR u. v. DORP, Ber. 6, pag. 754. 6) LORENZ, Ber. 7, pag. 1096; 8, pag. 1455. 7) KADE, J. pr. Ch. [2] 19, pag. 464. 8) MICHAELIS u. LANGE, Ber. 8, pag. 1313. 9) BARBIER, Jahresber. 1874, pag. 421. 10) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 145, pag. 330 u. ff. 11) FORST, Ann. 178, pag. 373. 12) GRÄBE,

Seine Hauptbildungsweisen sind folgende: 1. Destillation von Benzaldehyd über Natrium, von Thiobenzaldehyd (1), C_6H_5CHS, über metallisches Kupfer, Erhitzen von Benzalchlorid (2), $C_6H_5CHCl_2$, mit Zinkstaub und trockne Destillation von Benzylsulfid (3), $(C_6H_5CH_2)_2S$, und Benyldisulfid (3), $(C_6H_5CH_2)_2S_2$. 2. Durchleiten von Dibenzyl (4), $C_6H_5C_2H_4C_6H_5$, durch ein rothglühendes Rohr, Ueberleiten von Dibenzyl (5) und Toluol (6) über erhitztes Bleioxyd, Einwirkung von Chlor oder Brom auf erwärmtes Dibenzyl (7) und Kochen von Toluol (8) mit Phosphortrichlorid. 3. Reduction von Tolan (9) mit Jodwasserstoffsäure.

Zur Darstellung eignet sich die Behandlung des Thiobenzaldehyds (1) mit Kupfer (50 § des angewandten Aldehyds an Stilben), die Destillation von rohem Benzylsulfid (10, 11) und Erhitzen von Toluol (6) mit Bleioxyd.

Das Stilben krystallisirt aus Alkohol in grossen, monoklinen Tafeln, welche bei 124° schmelzen (8). Siedep. 306—307°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Aether und in Benzol. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr wird es in Toluol und Phenanthren (12) zerlegt.

$$2C_{14}H_{12} = 2C_{14}H_{10} + 4H,$$
$$2C_{14}H_{12} + 4H = 2C_7H_8.$$

Durch Behandlung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird es zu Benzaldehyd resp. Benzoesäure oxydirt. Durch Jodwasserstoff erfolgt Reduction zu Dibenzyl (10). Stilben nimmt zwei Atome Brom auf. Mit Pikrinsäure bildet es eine in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Schmp. 71—72°. Die Additionsprodukte des Stilbens sind unter Dibenzyl beschrieben.

Chlorstilben (13), $C_6H_5CCl \cdot CHC_6H_5$, durch Behandlung von Stilbenchlorid, $C_6H_5C_2H_2Cl_2C_6H_5$, mit alkoholischem Kali oder von Desoxybenzoin mit Phosphorpentachlorid erhalten, ist ein Oel, welches für sich und mit Kali erhitzt Tolan liefert.

Dichlorstilben, Tolandichlorid, $(C_6H_5)_2C_2Cl_2$, dasselbe existirt in zwei isomeren Modificationen (α und β), deren Isomerie nicht aufgeklärt ist. Beide Chloride entstehen durch Erhitzen von 1 Mol. Stilben (14) mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 170° und durch Reduction einer alkoholischen Lösung von Tolantetrachlorid (15, 16) mit Zinkstaub. Auch durch Erhitzen von Benzotrichlorid (32) mit metallischem Kupfer sind die Chloride dargestellt worden; es scheint ihre Bildung auf der Zersetzung des ursprünglich entstandenen Tolandichlorids durch Destillation zu beruhen. Aus der alkoholischen Lösung wird die schwerer lösliche α-Verbindung zuerst abgeschieden. Durch Erhitzen (14) mit alkoholischem Kali auf 180° und durch Behandlung mit Natriumamalgam liefern beide Tolan. Essigsaures Silber und Brom ist ohne Einwirkung auf beide. Durch Erhitzen (14) wird jede Modification theilweise in die andere Verbindung umgesetzt.

α-Tolandichlorid, welches auch durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Tolans (16) dargestellt ist, krystallisirt aus Alkohol in

Ber. 6, pag. 126. 13) ZININ, Ann. 149, pag. 375. 14) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ber. 4, pag. 379. 15) ZININ, Ber. 4, pag. 289. 16) LIEBERMANN u. HOMEYER, Ber. 12, pag. 1973. 17) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 155, pag. 71. 18) STRAKOSCH, Ber. 6, pag. 328. 19) RÜGHEIMER, Ber. 15, pag. 1625. 20) REIMER, Ber. 13, pag. 742. 21) Ders., Ber. 14, pag. 1797. 22) HEPP, Ber. 7, pag. 1409. 23) BAYER, Ber. 6, pag. 223. 24) GOLDSCHMIEDT, Ber. 6, pag. 986. 25) MANN, Ber. 14, pag. 1645. 26) GOLDSCHMIEDT u. HEPP, Ber. 6, pag. 1504. 27) TER MEER, Ber. 7, pag. 1202. 28) JÄGER, Ber. 7, pag. 1198; Soc. 31, pag. 263. 29) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 145, pag. 347. 30) FITTIG, Ann. 168, pag. 74. 31) SOLLSCHER, Ber. 15, pag. 1681. 32) HANHART, Ber. 15, pag. 898; ONUFROWICZ, Ber. 17, pag. 833.

rhombischen Tafeln oder salpeterähnlichen Säulen, welche bei 143° schmelzen (16). Leicht löslich in Aether. β-Tolandichlorid bildet lange, bei 63° schmelzende Nadeln. Ein drittes Dichlorstilben entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl und bildet bei 170° schmelzende Blättchen.

Bromstilben (17), $C_6H_5CBrCHC_6H_5$, durch Kochen von Dibromstilben mit alkoholischem Kali dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen Säulen, welche bei 25° schmelzen.

Dibromstilben, Tolandibromid (14), $C_6H_5C_2Br_2C_6H_5$, existirt ebenfalls in zwei Modificationen, welche durch Eintragen von Brom in eine ätherische Tolanlösung entstehen.

α-Tolandibromid, am wenigsten in Alkohol löslich, bildet bei 200—205° schmelzende Schüppchen. β-Tolandibromid krystallisirt in langen, spröden, bei 64° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen der einen Modification mit Wasser auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der andern gebildet.

Dinitrostilben (18), $C_6H_4NO_2CH{\cdot}CHC_6H_4NO_2$, wird beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid mit überschüssiger Kalilauge in Gestalt von gelben Flocken abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol rein erhalten. Gelbe, grünschimmernde Nadeln, welche oberhalb 280° schmelzen. In Aether und Benzol fast unlöslich, wenig in heissem Alkohol, leichter in Eisessig und Nitrobenzol. Durch Kochen mit Schwefelammonium entsteht

Nitroamidostilben (18), $C_6H_4NO_2CHCHC_6H_4NH_2$, welches aus Nitrobenzol in purpurrothen, bei 229—230° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Das Chlorhydrat wird bereits durch Wasser zersetzt. Durch Erhitzen mit Schwefelammonium im Rohr auf 100° wird es in

Diamidostilben (18), $C_6H_4NH_2CHCHC_6H_4NH_2$, übergeführt, welches aus verdünntem, heissem Alkohol in Blättchen krystallisirt. Schmp. 170°. Das Chlorhydrat bildet grosse, weisse Blätter. Das Nitrat gelbe Krystalle.

α-Diphenyläthylen (22), $C(C_6H_5)_2 = CH_2$, entsteht durch Kochen von Diphenylchloräthan, $CH(C_6H_5)_2CH_2Cl$, mit alkoholischer Kalilauge und durch Behandlung von asymmetrischem Bromäthylen, $CBr_2 = CH_2$, und Benzol mit Aluminiumchlorid. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches bei 277° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Durch Oxydation wird es in Benzophenon umgewandelt. Chlor und Brom liefern leicht zersetzliche Additionsprodukte, welche unter Abgabe von Halogenwasserstoffsäure am leichtesten bei der trocknen Destillation Substitutionsprodukte des Diphenyläthylens bilden.

Diphenyldichloräthylen (22), $C(C_6H_5)_2 = CCl_2$, auch durch Kochen von Diphenyltrichloräthan (23), $CH(C_6H_5)_2{\cdot}CCl_3$, mit alkoholischem Kali entstehend, krystallisirt in grossen, flachen Prismen. Schmp. 80°.

Diphenylbromäthylen (22), $C(C_6H_5)_2 = CHBr$, bildet grosse, bei 50° schmelzende Prismen. Es siedet oberhalb 300°.

Diphenyldibromäthylen (24), $C(C_6H_5)_2 = CBr_2$, analog der Chlorverbindung aus Diphenyltribromäthan dargestellt, krystallisirt aus Aether-Alkohol in langen Nadeln. Schmp. 83°. Siedep. oberhalb 300°.

Dioxydiphenyläthylen (27), $C(C_6H_4OH)_2 = CH_2$, wird durch Kochen von Dioxytriphenyltrichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub erhalten und aus Eisessig in kleinen Krystallen abgeschieden, welche bei 280° unter Zersetzung schmelzen.

Methylstilben (25), $C_6H_5CH = CHC_6H_4CH_3$, wird durch Kochen von

Benzyl-p-Tolylcarbinol, $C_6H_5CHOH \cdot CH_2C_6H_4CH_3$, mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und krystallisirt in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 117° schmelzen. In Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Dimethylstilben (26), $CH_3C_6H_4CH=CHC_6H_4CH_3$, entsteht sowohl durch Reduction von Ditolyltrichloräthan, $CH(CH_3C_6H_4)_2 \cdot CCl_3$, mit Zinkstaub, als durch Destillation von Ditolylmonochloräthan, $CH(CH_3C_6H_4)_2 \cdot CH_2Cl$, für sich. Es bildet irisirende Blättchen, welche bei 176—177° unter vorheriger Erweichung schmelzen. Durch Brom entsteht ein in kleinen Nadeln krystallisirendes Dibromid. Schmp. 207—209°.

Aethylstilben (31), $C_6H_5CH=CHC_6H_4C_2H_5$, bildet bei 89—90° schmelzende Blättchen.

Ditolyläthylen (22), $C(CH_3C_6H_4)_2=CH_2$, durch Kochen von Ditolylchloräthan mit alkoholischem Kali dargestellt, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, bei 304—305° siedendes Oel. Bei der Oxydation entsteht p-Ditolylketon. Ditolyldichloräthylen, $C(CH_3C_6H_4)_2=CCl_2$, bildet lange, bei 92° schmelzende Nadeln.

Tetramethylstilben (22), $(C_6H_3)_2C_6H_3CH=CHC_6H_3(CH_3)_2$, existirt in zwei Modificationen, m-(?) und p-Verbindung, welche beide durch Destillation des entsprechenden Xylylchloräthans, $CH[(CH_3)_2C_6H_3]_2 \cdot CH_2Cl$, entstehen. p-Tetramethylstilben bildet glänzende, bei 157° schmelzende Blättchen, das m-Tetramethylstilben bei 105—106° schmelzende Krystallsplitter.

Diäthylstilben (22), $C_2H_5C_6H_4CH=CHC_6H_4C_2H_5$, aus Diäthylphenylmonochloräthan, $CH(C_2H_5C_6H_4)_2CH_2Cl$, erhalten, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 134·5° schmelzen. Durch Oxydation entsteht Terephtalsäure.

Dithymoläthylen (28), $C(C_{10}H_{12}OH)_2=CH_2$, wird neben Dithymoläthan beim Kochen von Dithymoltrichloräthan mit Zinkstaub und Alkohol erhalten und bildet bei 170—171° schmelzende Krystalle. Durch Oxydation mit Ferridcyankalium werden chinonartige Derivate erzeugt.

Dipenylfumarsäure, $(C_6H_5)_2C_2(CO_2H)_2$ (19). Ihr Aethyläther entsteht neben demjenigen der Diphenylmaleïnsäure durch Einwirkung von Natrium auf Phenylbromessigsäureäther, $C_6H_5CHBrCO_2C_2H_5$. Die Säure bildet compakte Krystalle, beginnt bei 240° zu schmelzen und schmilzt bei ca. 260° unter Bildung von Wasser und Diphenylmaleïnsäureanhydrid.

Diphenylmaleïnsäure, $(C_6H_5)_2C_2(CO_2H)$, nicht als freie Säure bekannt. Das Kaliumsalz entsteht durch Kochen von Dicyanstilben (20) mit alkoholischem Kali und liefert bei der Zersetzung mit Salzsäure das Anhydrid.

Kaliumsalz bildet lange Nadeln. Bariumsalz ist krystallinisch, in Wasser fast unlöslich. Das amorphe Silbersalz liefert mit Jodäthyl den

Aethyläther (20), $(C_6H_5)_2C_2(CO_2C_2H_5)_2$, zugespitzte, bei 54° schmelzende Prismen.

Diphenylmaleïnsäureanhydrid (20), $(C_6H_5)_2C_2(CO)_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen, bei 155° schmelzenden Nadeln. Sublimirbar. Unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. Durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 180° entsteht

Diphenylmaleïnsäureimid (20), $(C_6H_5)_2C_2(CO)_2NH$, grosse, gelbe, bei 213° schmelzende Nadeln.

Dicyanstilben (21), $(C_6H_5)_2C_2(CN)_2$, entsteht neben Isodicyanstilben durch Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 160—180° oder durch Erhitzen von Phenylbromacetonitril, $C_6H_5CHBrCN$, mit alkoholischem Cyankalium.

Glänzende, bei 158° schmelzende Blättchen. Das Isodicyanstilben bildet goldgelbe, seideglänzende Nadeln und schmilzt bei 242° unter Zersetzung. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine stickstoffhaltige Säure.

Tolan, Diphenylacetylen, $C_6H_5C \equiv CC_6H_5$. Der Kohlenwasserstoff entsteht durch Kochen von Stilbenbromid (29) oder Stilbenchlorid (30) mit alkoholischem Kali. Das Tolan krystallisirt beim Verdunsten der alkalischen Lösung in langen Säulen, welche bei 60° schmelzen. Unzersetzt destillirbar. In kaltem Alkohol wenig, in heissem und in Aether leicht löslich. Durch Jodwasserstoffsäure wird es zu Stilben reducirt. Es nimmt 2 Atome Chlor und Brom auf (s. Stilben). Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es zu Benzoesäure oxydirt (16).

Dimethyltolan (26), $CH_3C_6H_4C \equiv CC_6H_4CH_3$, durch Kochen von Dimethylstilbenbromid mit alkoholischem Kali auf 140° entstehend, krystallisirt in Nadeln oder silberglänzenden Blättchen, welche bei 136° schmelzen.

Diacetenylphenyl, $C_6H_5C_4C_6H_5$, und Abkömmlinge s. Artikel Indigo.

Dibenzylidenaceton und Diphenylzimmtsäure s. Art. Zimmtsäure.

A. WEDDIGE.

Dissociation. Einleitung.*) Unter Dissociation versteht man einen Vorgang, bei dem ein Körper in Folge einer Wärmezufuhr resp. einer Druckabnahme in seine Bestandtheile zerfällt. Dabei sind aber alle diejenigen chemischen Processe

*) H. ST. CLAIRE-DEVILLE hat seine grundlegenden Arbeiten in diesem Gebiet in seiner Schrift Leçons sur la dissociation professées en 1864 devant la société chimique publicirt. Eine bis 1881 reichende Behandlung dieses Gegenstandes hat G. LEMOINE in Etudes sur les équilibres Chimiques. Paris, Dunod 1881 gegeben. Eine Zusammenstellung der anomalen Dampfdichten giebt A. CALM, Vierteljahrsheft d. Zeitschr. naturf. Ges. 28, pag. 321. 1883; Beibl. 8, pag. 414. Auch A. DITTE hat in seinem Exposé de quelques propriétés générales du Corps (Encyclopédie chimique) die Dissociation besprochen. Ferner fanden sich Zusammenstellungen in HORSTMANN, Theoretische Chemie, und A. NAUMANN, Thermochemie.

1) E. L. NATANSON, Mem. d. Krakauer Akad. d. Wiss. 8, pag. 33. 1883; Beibl. 8, pag. 553. 2) BRENKEN, Chem. Ber. 8, pag. 487. 1875. 3) WICHELHAUS, LIEB. Ann. Suppl. 6, pag. 277. 1868; MICHAELIS, Chem. Ber. 5, pag. 10. 1873. 4) H. KOPP, LIEB. Ann. 105, pag. 390. 1858; 127, pag. 113. 1863. 5) S. CANNIZZARO, N. Cim. 6, pag. 428; 7, pag. 375. 1858. 6) A. KEKULÉ, LIEB. Ann. 106, pag. 143. 1858; Lehrb. I, pag. 236, 443, 498, 145 etc. 7) A. LIEBEN, Bull. Soc. chim. 1865, pag. 90. 8) PFAUNDLER, POGG. Ann. 131, pag. 60. 1867; NAUMANN, LIEB. Ann. Suppl. 5, pag. 341. 1867; A. HORSTMANN, Chem. Ber. 1, pag. 210. 1868. 9) A. NAUMANN, LIEB. Ann. Suppl. 5, pag. 362; 1867. 10) HORSTMANN, LIEB. Ann. Suppl. 6, pag. 68. 1868. 11) BOLTZMANN, WIED. Ann. 22, pag. 39. 1884. 12) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. [5] 2, pag. 282. 1874. 13) WEINHOLD, POGG. Ann. 149, pag. 186. 1873. 14) ANDREE, Inaug.-Diss. Utrecht 1874, pag. 25 u. ff. 15) DITTE, C. R. 70, pag. 621. 1870. 16) ISAMBERT, C. R. 86, pag. 332. 1878; Beibl. 2, pag. 214. 17) HORSTMANN, Chem. Ber. 9, pag. 1625. 1876. 18) HORSTMANN, LIEB. Ann. 187, pag. 48. 1847; Beibl. 1, pag. 388. 19) WURTZ, Chem. Ber. 3, pag. 572. 1870; C. R. 76, pag. 601. 1873. 20) J. W. GIBBS, SILL. J. 18, pag. 277—371. 1879; Beibl. 2, pag. 306. 21) J. D. VAN DER WAALS, Medel. Kgl. Ak. Wet. Amsterd. [2] 15, 1880; Beibl. 2, pag. 749. 22) BOLTZMANN, WIED. Ann. 22, pag. 39. 1884. 23) PESLIN, Ann. Chim. Phys. [4] 24, pag. 208. 1871. 24) ISAMBERT, C. R. 96, pag. 708. 1883. 25) A. NAUMANN, Chem. Ber. 4, pag. 815. 1871; LIEB. Ann. 160, pag. 1. 1846. 28) A. HORSTMANN, LIEB. Ann. 170, pag. 192. 1873. 29) PFAUNDLER, Chem. Ber. 9, pag. 1152. 1876. 30) KRAUT u. PRECHT, LIEB. Ann. 178, pag. 129. 1875. 31) NAUMANN, Chem. Ber. 7, pag. 1573. 1874. 32) PAREAU, WIED. Ann. 1, pag. 47. 1877. 33) PAREAU, WIED. Ann. 1, pag. 39. 1877. 34) A. HORSTMANN, Chem. Ber. 9, pag. 749. 1876. 35) H. ST. CLAIRE-DEVILLE, C. R. 60, pag. 317. 1865. 36) H. ST. CLAIRE-DEVILLE, C. R. 60, pag. 884. 1865.

ausgeschlossen, bei denen die Zersetzung des gegebenen Körpers unter Mitwirkung eines zweiten erfolgt und streng genommen diejenigen, bei denen die Zersetzung von einer Umlagerung der im Molekül enthaltenen Atome begleitet ist, oder wo nach der Zersetzung eine solche eintritt.

Dissociationen in diesem engen Sinne können eigentlich nur bei den aus zwei Atomen zusammengesetzten Molekülen von Elementen vorkommen oder bei zweiatomigen Verbindungen bei so hohen Temperaturen, dass die sich aus ihnen abscheidenden Atome eines jeden der beiden in ihnen enthaltenen Elemente sich nicht wieder zu einem Molekül vereinen. Zerfällt also z. B. HCl in H und Cl, so haben wir eine Dissociation, bei der Zerlegung von 2HCl in $H_2 + Cl_2$ aber nicht mehr. Zu den Dissociationen sind noch die Vorgänge zu rechnen, bei denen eine Molekülverbindung in die sie zusammensetzenden Moleküle zerfällt. In vielen Fällen ist es aber fraglich, ob ein Körper eine sogen. Molekülverbindung darstellt oder nicht, so dass hier die Feststellung, ob eine Dissociation vorliegt oder nicht, meist unmöglich ist.

Bei allen andern als den eben angeführten Processen haben wir keine Dissociationen im engern Sinne, wie die folgenden Beispiele zeigen mögen.

Einer der einfachsten, denkbaren Vorgänge wäre, dass ein aus zwei gleichen Atomgruppen aufgebautes Molekül etwa $CH_3 - CH_3$ sich in $2CH_3$ dissociirte. Aber hier wäre der Process nicht mit der Trennung von CH_3 von CH_3 abgethan, sondern es würden sich die 3H an jedes der Kohlenstoffatome anders anlagern, als wenn die letzteren noch mit einer Verwandtschaft aneinander geknüpft sind.

Einer der gewöhnlich als Dissociation aufgefassten Vorgänge ist ferner das Zerfallen von Chlorammonium in Ammoniak und Chlorwasserstoff. Fasst man aber den Stickstoff als fünfwerthig auf, so ist der Salmiak $N{}^{H_4}_{Cl}$ und bei der Bildung von NH_3 und HCl spalten sich H und Cl je für sich von dem N ab und vereinen sich dann zu HCl, wobei noch eventuell in der Gruppe NH_3 nach dem Austritt von HCl Umlagerungen eintreten können.

Wollte man auch Chlorammonium als eine Molekülverbindung $NH_3 + HCl$ auffassen, so ist dies bei Bromwasserstoffamylen, dessen Zerlegung in C_5H_{10} und HBr auch als Dissociation bezeichnet wird, sicher nicht mehr gestattet. Seine Constitutionsformel ist $(CH_3)_2 - CH - CHBr - CH_3$. Hier findet bei der Abspaltung von HBr jedenfalls erst eine getrennte Loslösung von H und Br von den übrigen Atomen des Moleküls statt, eine nachträgliche Vereinigung zu HBr und eine Doppelbindung des Kohlenstoffes folgt dann.

Auch bei der Dissociation von Untersalpetersäure $(NO_2)_2$ in $2NO_2$ ist der Process ein ziemlich complicirter, denn die Constitutionsformel von $(NO_2)_2$ ist $\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}\!\!>\!O$, so dass bei der Zersetzung sich das O mit einer Verwandtschaft von dem NO_2 loslöst und mit dem NO vereint.

Alle diese Vorgänge sind von thermischen Erscheinungen begleitet. Eine Wärmebindung tritt bei den Trennungen der Atome, eine Wärmeentwicklung bei den Wiedervereinigungen der Atome und den Umlagerungen der Moleküle ein, die mit auf die Processe einwirken.

Man erweitert den Begriff der Dissociation*) nun dahin, dass man darunter

*) DEVILLE stellt die Dissociation parallel mit der Verdampfung, doch ist dies nicht richtig und seine Versuche beweisen eine solche Anschauung nicht, sie zeigen vielmehr vielfach nur,

auch Zersetzungsprocesse begreift, bei denen ein Körper beim Erhitzen so in Gruppen von Molekülen zerfällt, dass diese sich bei einer Temperaturerniedrigung wieder zu dem ursprünglichen Körper vereinen können, eine Wiedervereinigung, die man als Association (1) bezeichnet hat; man rechnet zu den Dissociationsvorgängen dann auch noch solche, bei denen etwa eines der Zersetzungsprodukte in einen allotropen Zustand übergegangen ist, wodurch eine Rückbildung unmöglich oder erschwert wird.

Damit eine Rückbildung überhaupt eintreten kann, ist es nöthig, dass die gesammte Wärmemenge, welche den einzelnen, bei dem Dissociationsprocess auftretenden Vorgängen entspricht, negativ sei, also zur Hervorrufung der Dissociation Wärme zugeführt werden muss. Daher ist z. B. die Zersetzung von Kaliumchlorat (vergl. HORSTMANN, FEHLING's Handwörterbuch der Chemie bei Dissociation) kein Dissociationsprocess.

Endlich ist man soweit gegangen, auch noch da von Dissociation zu reden, wo ein zweiter Körper, wenn auch in versteckter Weise, mit ins Spiel kommt, so bei der sogen. Dissociation der Salze in Lösungen, wo durch die Wirkung des Wassers eine theilweise Zersetzung des Salzes bedingt.

Die Dissociationen eines Körpers AB im engern Sinne des Wortes mit Ausschluss des letzteren Falles lassen sich durch die Gleichung ausdrücken

$$nAB = mA + mB + (n - m)AB;$$

diejenigen, bei denen auch noch die Affinität*) eines dritten Körpers eine Rolle spielt, durch

$$nAB + n'C = mAC + mB + (n - m)AB + (n' - m)C.$$

Wir werden im Allgemeinen nur die Dissociationsvorgänge betrachten, bei denen kein zweiter Körper mit ins Spiel kommt.

Dissociationserscheinungen zeigen gasförmige, flüssige und feste Körper.

Die Zersetzungsprodukte treten gleichfalls in den drei Aggregatzuständen auf. Die Moleküle der sich dissociirenden Körper zerfallen in gleichartige oder ungleichartige Körper.

Viele feste Körper zersetzen sich erst im Momente des Schmelzens und dann ganz plötzlich, so Jodtrichlorid (2) in Jodchlorid und gasförmiges Chlor, PCl_3Br_2 (3), und PCl_3Br_4 (3) in PCl_3 und Br_2 resp. Br_4, wo beide Bestandtheile flüssig bleiben.

Dissociirt sich ein Gas, so müssen die an ihm beobachteten Dichten von den aus dem AVOGADRO'schen Gesetz berechneten abweichen und zwar um so mehr, ein je grösserer Procentsatz des Gases dissociirt ist. Man findet dann die sogen. anomalen Dampfdichten. Darauf, dass diese von Dissociationen herrühren, haben fast gleichzeitig unabhängig von einander H. KOPP (4), CANNIZZARO (5) und KEKULÉ (6) hingewiesen.

In hohem Grade ist in vielen Fällen die Dissociation von äusseren Umständen abhängig, denn diese können oft die Wiedervereinigung der Bestandtheile nach sich ziehen, die bei Ausschluss dieser störenden Umstände nicht vorhanden sind.

Wir nennen im Anschluss an VAN T'HOFF (Études de dynamique chimique, pag. 68. 1884) folgende bei Gasen auftretende Einflüsse:

---

dass mit gesteigerter Temperatur auch als höchst stabil aufgefasste Verbindungen in ihre Bestandtheile zerfallen, die sich bei einer etwas niedrigeren Temperatur wieder vereinigen (SCHRÖDER VAN DER KOLK, POGG. Ann. 129, pag. 481. 1866; 121, pag. 425—435. 1869 hat sich besonders gegen diese Parallelisirung gewendet).

*) Darauf, dass gewöhnliche Doppelzersetzung und Dissociation nahe zusammenhängende Vorgänge sind, hat wohl zuerst A. LIEBEN (7) aufmerksam gemacht.

1. Der Einfluss der Grösse der Wände. Mit derselben wächst die Transformationsgeschwindigkeit (s. w. u.); so verhielten sich bei der Verwandlung der Cyansäure in Cyamelid bei zwei Gefässen, deren Oberflächen sich wie 6:1 verhielten, die Umwandlungsgeschwindigkeiten wie 1·33:1.

2. Der Einfluss der Natur der Wände. Bedeckte man die Wände mit Cyamelid, so erfolgte die Transformation der Cyansäure 3·42mal so schnell, als ohne eine solche Bedeckung. In einem Apparat, der vorher zur Erzeugung von Wasser aus Knallgas gedient hatte, trat die Umwandlung unter Bildung von Wasser langsamer ein als in einem neuen; die Wände waren angegriffen worden. Hierher gehört natürlich auch das Einbringen poröser Körper, wie Platinschwamm u. s. f., an deren Oberfläche eine Wiedervereinigung der im Gase dissociirten Substanz eintritt, während umgekehrt wieder rauhe Körper, wie Porzellanscheiben, die Dissociation befördern.

3. Der Einfluss der Atombewegung. Zu ihrem Studium verwendet VAN T'HOFF die von HOUTON DE LABILLARDIÈRE (Ann. Chim. Phys. [2] 6, pag. 304. 1817) entdeckte Erscheinung, dass PH_3 unter vermindertem Druck mit Luft sich entzündet, während DAVY (Phil. Trans. Lond. 1817, pag. 49) fand, dass beim Einströmen von PH_3 in ein relatives Vacuum ein Lichtblitz auftritt.

VAN T'HOFF's Versuche zeigen, dass für eine bestimmte Spannung des Sauerstoffs eine Explosion eintritt, einerlei, ob diese durch Verdünnung oder in anderer Weise erzeugt wird.

VAN T'HOFF sucht die Erscheinung folgendermaassen zu erklären: Wenn auch der Zusammenstoss zwischen je einem Molekül H_3P und O_2 keine chemische Umänderung hervorruft, so entstehen doch Störungen, die zu Schwingungen Veranlassung geben. Ihre Periodicität wird bei einem neuen Zusammenstoss mit O_2 die Wirkung des ersten erhöhen oder vermindern. Ein bestimmtes Zeitintervall zwischen zwei Zusammenstössen, eine bestimmte Tension würde demnach die Transformation befördern. Aus dieser Hypothese berechnet VAN T'HOFF eine Schwingungsdauer von $0·0_8 2$ Sekunden. Ist die Erklärung richtig, so müssen analoge Erscheinungen sich häufiger finden.

In der That leuchtet der Phosphor (GRAHAM, POGG. Ann. 17, pag. 375. 1829; MÜLLER, Chem. Ber. 3, pag. 86. 1870; GUNNING, J. f. prakt. Chem. 16, pag. 319. 1855) bei gewöhnlicher Temperatur am besten in einer theilweise evacuirten Röhre und zwar bei $\frac{1}{5}$ Atmosphären-Druck, unter höherem Druck weniger, bei 1 Atm. wird er gar nicht angegriffen und leuchtet auch nicht. Wie die Verdünnung wirkt auch das Zumischen von einem inerten Gase.

JOUBERT (C. R. 78, pag. 74. 1853) hat ferner für die Oxydation von Schwefel und Arsen gefunden, dass in beiden Fällen der Druck innerhalb gewisser Grenzen liegen muss.

Die eben besprochenen störenden Umstände lassen sich vermindern durch Anwendung grosser Dimensionen, eines Verdünnungsmittels, sei es in Form einer Flüssigkeit, sei es in Form eines Gases, Benetzung der Wände.

Durch Anwendung der Verdünnung werden auch die übrigen störenden Umstände zurückgedrängt, wie die Versuche an der Cyansäure in verschieden weiten Gefässen und solchen, auf deren Wänden sich Cyamelid abgelagert hatte, zeigten. Auch die Wirkung der Atombewegungen wird durch ein inertes Gas, so bei PH_3 durch Zusatz von CO_2, vermindert. Die günstige Wirkung der Benetzung der Wand mit einer chemisch-inactiven Flüssigkeit, die zähe und von

geringer Tension sein muss, zeigten Versuche mit Ammoniumcarbamat, das in Ammoniak und Kohlensäure, und Trioxymethylen, das in Oxymethylen zerfällt.

Für die Dissociationserscheinungen haben sich einige allgemeine Resultate ergeben. Wir werden sie zunächst kurz besprechen, dann die Methoden zur Bestimmung der Dissociation erörtern und endlich die einzelnen gefundenen numerischen Daten aufführen.

Allgemeines.

Ist ein Körper der Dissociation fähig und erhitzt man denselben, so beginnt bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck die Zersetzung, ohne dass indess unter den betreffenden Umständen die ganze Menge des Körpers in ihre Bestandtheile zerfiele, sondern dies ist nur für einen Theil desselben der Fall.

Würde aber auf das Zerfallen der Moleküle der ganze Prozess (vergl. PFAUNDLER, POGG. Ann. 131, pag. 55. 1867 u. Jubelband, pag. 182. 1873) sich beschränken, so müsste die Zersetzung fortschreiten bis alle Moleküle sich zersetzt haben, da ein jedes im Laufe der Zeit in einen zur Zersetzung geeigneten Zustand kommen würde. Die so aus den Molekülen durch die Dissociation gebildeten Atome und Atomgruppen befinden sich aber von Zeit zu Zeit in einem solchen Zustand, dass sie beim Zusammentreffen unter günstigen Bedingungen wieder zu den ursprünglichen Molekülen zusammentreten und so deren Zahl vermehren; dazu müssen sie vor allem eine kleine lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung besitzen. Die Dissociation schreitet daher nur so lange fort, bis die Zahl der in der Zeiteinheit sich bildenden und sich zersetzenden Moleküle gleich gross geworden ist. Mit steigender Temperatur wachsen aber die günstigen Bedingungen für die Zersetzung und nehmen diejenigen für die Verbindung ab, die lebendige Kraft der Bewegung wächst; daher schreitet die Zersetzung fort. Von einer bestimmten Temperatur an kommen die getrennten Atome nie mehr in solche Bewegungszustände, dass sie sich wieder vereinen können. Die Zersetzung ist vollendet.

Als Zersetzungs- oder Dissociationsgrad bezeichnet NAUMANN das Verhältniss der Zahl der zersetzten Moleküle zu der Gesammtzahl der ursprünglich vor der Dissociation vorhandenen.

Bilden sich bei der Dissociation in einem geschlossenen Gefäss gasförmige Körper, so steigt der Druck bis zu einem Maximum, der constant bleibt. Man bezeichnet dasselbe mit DEVILLE als Dissociationstension. Die Tension wächst*) natürlich mit dem Zersetzungsgrad, also auch mit der Temperatur.

Tritt die Dissociation in einer Flüssigkeit, einer Lösung ein, so ist die der Dissociationstension analoge Grösse die in der Volumeneinheit enthaltene Menge der Bestandtheile, in welche der sich dissociirende Körper zerfallen ist. Die Tension ist nahezu dieselbe, mag man den Körper im Vacuum oder in einem Gase, das auf keinen der Bestandtheile desselben wirkt, erhitzen. Die Dissociationstension ist unabhängig von der Menge der zurückbleibenden unzersetzten und zersetzten Substanz u. s. w.

Dies gilt indess nicht ganz streng. In vielen Fällen können wir eine Dissociation in den Fällen nachweisen, wo dem sich dissociirenden Körper ein chemisch indifferentes Gas beigemischt ist, nicht aber in dem unvermengten Gase. In dem etwa mit Stickstoff versetzten sich dissociirenden Jod sind die Bedingungen für die Dissociation nahezu eben so günstig, wie in reinem Joddampf, dagegen

*) LAMY (C. R. 69, pag. 347. 1869; 70, pag. 393. 1870) will die Dissociationstensionen von verschiedenen Körpern zu Temperaturmessungen verwenden.

ist die Wahrscheinlichkeit, dass dissociirte Jodatome wieder unter günstigen Umständen zusammentreffen, wesentlich herabgesetzt, der Dissociationsgrad muss sich also erhöhen (vergl. Beispiele bei Chlor, bei Jod u. s. f.).

Durch die feste, constante Dissociationstension unterscheiden sich die Verbindungen von Gasen mit festen Körpern, von Lösungen der ersteren in letzteren.

Kohle absorbirt z. B. Ammoniak bei jedem Druck und die absorbirte Menge wächst mit wachsendem Drucke allmählich, dagegen nimmt Chlorsilber Ammoniak erst auf, wenn der Druck desselben auf 31·9 Millim. gestiegen ist, bei diesem Drucke werden aber grosse Mengen absorbirt, bis eine Verbindung $2AgCl, 3NH_3$ entstanden ist. Dann stockt die Absorption und beginnt erst wieder bei einem Drucke von 320 Millim., wo eine neue, der vorhandenen gleiche, Menge NH_3 aufgenommen wird.

Tritt neben der Bildung einer chemischen Verbindung auch noch eine Absorption auf, wie beim Zusammenbringen von Palladium und Wasserstoff, so bleibt zunächst der Druck p bei wachsender, absorbirter Menge m (im Volumen des absorbirenden Palladiums ausgedrückt) constant. Ist aber eine bestimmte Menge aufgenommen, so steigt er, wie die folgenden Zahlen (12) zeigen.

m	402	595	610	642	672	700	743	809
p	230	225	238	353	454	598	909	1428

Von $m = 610$ an steigt also die Tension des absorbirten Gases sehr schnell.

Findet man, dass der Druck eines Gases in Berührung mit einem festen Körper einen derartigen Gang zeigt, so kann man auf bestimmte Verbindungen zwischen denselben schliessen, wie dies unter anderem für Ammoniak-Metallchlorid-Verbindungen von Jsambert geschehen ist und wie dies zur Bestimmung der Hydrate des Natriumphosphates Debray und derer der Jodsäure Ditte (15) gethan hat.

Man erhitzt, um dies zu prüfen, den Körper auf eine constante Temperatur und entfernt durch Auspumpen immer grössere Mengen des vorhandenen Gases. Zeigt sich dann, dass der Druck unabhängig ist von der Menge vorhandenen Gases, so hat man es mit einer Verbindung zu thun. Vorausgesetzt ist dabei, dass die Dissociationstension unabhängig ist von der Menge vorhandener unzersetzter Substanz (s. darüber weiter unten).

Die Tension ist unabhängig von der Zusammensetzung des zurückbleibenden Theiles, vorausgesetzt natürlich, dass überhaupt soviel Substanz vorhanden ist, um den Raum mit Dämpfen von der Dissociationstension zu füllen. So ist z. B. die Dissociationstension die gleiche über Calciumcarbonat, dem nur $\frac{1}{10}$ Aetzkalk beigemengt ist oder der sehr viel beträchtlichere Mengen desselben enthält.

Dieser Satz lässt sich theoretisch aus dem allgemeinen Princip ableiten, dass ein mobiler Gleichgewichtszustand eintritt, wenn die Entropie so gross geworden ist, wie es durch die in Betracht kommende Veränderung nur möglich ist.

Dagegen ist es nicht möglich, ihn ohne Weiteres aus der Vertheilung der Geschwindigkeiten und des zufälligen, für die Dissociation und die Wiedervereinigung günstigsten Zusammentreffens der Moleküle abzuleiten (27).

Es sei z. B. eine Menge eines krystallwasserhaltigen Salzes gegeben, das in einem luftleeren Raume auf constanter Temperatur erhalten wird. Während in gleichen Zeiten sich stets eine gleiche Zahl von Molekülen zersetzt, füllt sich der Raum mit Wasserdampfmolekülen. Ihre Zahl nimmt zu, bis die Rückbildung mit der Zersetzung im Gleichgewicht ist. Diese Zahl und damit der Druck muss um so grösser werden, ein je längerer Zeitraum zum Erreichen des Gleich-

gewichtszustandes erforderlich ist. Jede Ursache, die diesen Zeitraum beeinflusst, ändert also auch die Zersetzungstension, so z. B. die Hinzufügung einer Menge wasserfreien Salzes. Dann tritt der Gleichgewichtszustand früher ein und die Tension wird erniedrigt, sie würde also eine Funktion des Zersetzungszustandes sein, wenn nicht ein zweites Moment mit in's Spiel käme, für welches das Princip von der Erhaltung der Kraft die Bedingung liefert.

Es habe eine Menge eines Hydrates bei einer bestimmten Temperatur in einem leeren Raume, dem weder Wärme entzogen noch zugeführt werden kann, die Maximaltension erreicht. Fügt man wasserfreies Salz hinzu, so wird die Gelegenheit für das Zusammentreffen von Anhydrid und Wassermolekülen vermehrt; wären nur die Zufälligkeiten im Spiel, so müsste die Spannung abnehmen. Dies kann aber nicht bei constanter Temperatur geschehen, denn beim Entstehen der Hydratmoleküle würde Wärme frei werden, die entweder eine Temperaturerhöhung oder eine Zerlegung einer gleichen Zahl von Salzmolekülen nach sich ziehen würde.

Lemoine gelangt, von der wohl kaum ganz gerechtfertigten Annahme ausgehend, dass Zersetzung und Wiederbildung proportional der Oberfläche des sich zersetzenden, festen Körpers stattfinden, zu dem Schluss, dass mit der Grösse der Oberfläche sich wohl die Schnelligkeit der Zersetzung, nicht aber der Grenzwerth derselben ändert.

A. Horstmann (28) fasst die Dissociationserscheinungen beim Gleichgewichtszustand in den Satz zusammen: »es muss, wenn S die Entropie des Systems ist, $dS = 0$ sein«, während Pfaundler (29) dies so ausdrückt: »es müssen die positiven und negativen Verwandlungen gleich sein«. Es ist dies die nothwendige Bedingung für das Gleichgewicht.

Daraus folgt ohne Weiteres, dass die Maximaltension unabhängig sein muss von der Menge unzersetzter Substanz.

Auch aus seiner Theorie der Stösse u. s. f. gelingt es Pfaundler (Chem. Ber. 9, pag. 1152. 1876) (s. oben) diese Erscheinungen zu erklären. Er macht darauf aufmerksam, dass man nicht die Menge des eingebrachten Körpers, sondern die Oberfläche desselben in Betracht zu ziehen hat und zwar in der Art, dass man darunter die Zahl der an der Oberfläche liegenden Moleküle zu verstehen habe, welche von den anprallenden Gasmolekülen getroffen werden. Ihre Zahl ist immer klein gegenüber der Gesammtzahl der Moleküle des festen Körpers. Würde etwa ein zersetztes Salz in das Gas eingebracht werden, so würde dieses einen Theil des Bestandtheiles, wenn auch nur einen sehr geringen, aufnehmen.

Gegen die Gültigkeit des obigen Satzes waren von Kraut und Precht (30) Einwände erhoben worden, indem sie zu finden glaubten, dass die Spannkraft des Krystallwassers eines Salzes, das sich in einem abgeschlossenen Raume befindet, von der Menge desselben abhängig sei. Ferner glaubte denselben Naumann (31) widerlegen zu können und zwar durch analoge Versuche an Kupfervitriolkrystallen.

Beide Versuchsreihen (32) sind aber nicht maassgebend, die erste nicht, weil in den meisten Fällen nicht hinlänglich viel Salz angewandt wurde, um den Raum mit Dampf von der betreffenden Spannkraft zu erfüllen, die zweite nicht, weil die grossen angewandten Kupfervitriolkrystalle stets beträchtliche Mengen mechanisch eingeschlossenen Wassers (32) enthalten.

Versuche von Pareau (33), bei denen stets diesselbe Krystallmenge in verschiedenen Zuständen der Entwässerung verwandt wurde (ein Theil des Dampfes wurde ausgepumpt), bestätigte dagegen vollständig die Unabhängigkeit der Dampf-

spannung vom Zersetzungszustande. Zu demselben Ergebniss führen auch die Untersuchungen von A. HORSTMANN (34) über das Chlorsilberammoniak, $AgCl3NH_3$.

Die Versuche von G. WIEDEMANN (s. w. u.) können dagegen keine Entscheidung liefern, indem bei ihnen zwar ein wechselnder, indess immer nur kleiner Bruchtheil des gesammten vorhandenen Salzes sich dissociirte.

Mit steigender Temperatur und auch ein wenig mit abnehmendem Drucke nimmt die dissociirte Menge erst schnell und dann langsam zu, bis bei einer andern höhern Temperatur die Dissociation vollendet ist, und keine unzersetzten Moleküle mehr vorhanden sind.

Mit abnehmendem Gesammtdruck nimmt bei einem sich dissociirenden Gase die Grösse der Dissociation zu, wie unter anderen die folgenden Versuchsresultate von NAUMANN (Chem. Ber. 12, pag. 2045. 1878) an der Untersalpetersäure zeigen.

T	p	d	Zersetzungsgrad
18	279	2·71	17·3 %
18·5	136	2·45	29·8 %
20	301	2·70	17·8 %
20·8	153·5	2·46	29·3 %

Die Abnahme des Druckes bis auf etwa die Hälfte lässt also den Grad der Zersetzung von etwa 17·3 % auf 29·8 % zunehmen. In wie weit hier Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz eine Rolle spielen, bleibt zu untersuchen.

TROOST (C. R. 86, pag. 1395. 1878) fand bei 27° für $p = 35$ Millim., $d = 1·6$, $p = 16$, $d = 1·59$ bei $p = 756$ Millim., $d = 2·65$.

Gleichen Temperaturänderungen entsprechen bei gasförmigen Substanzen, die in ihre gasförmigen Bestandtheile zerfallen, bei derjenigen Temperatur die grössten Mengen sich neu dissociirender Substanz, bei welcher gerade die Hälfte des ursprünglichen Körpers zerfallen ist.

Denken wir uns dem Gase eine Temperatur ertheilt, bei dem etwa die Hälfte der Moleküle die zur Zersetzung erforderliche lebendige Kraft besitzen und steigern entweder die Temperatur oder lassen sie sinken, so wissen wir, dass zunächst schnell, dann langsamer die Zahl der Moleküle wächst, die eine kleinere resp. grössere lebendige Kraft besitzen, als zur Dissociation nöthig ist.

Da der Mittelwerth der Quadrate der Geschwindigkeiten der Moleküle die Temperatur des Gases bestimmt, so spricht man auch von einer Temperatur (8) der Moleküle selbst und sagt, dass die verschiedenen Moleküle desselben Gases auch verschiedene Temperaturen besitzen entsprechend der verschiedenen Geschwindigkeit derselben. Bei einer bestimmten Temperatur, der sogen. Zersetzungstemperatur T_0, werden sie dissociirt. Für eine beliebige Temperatur T kann man annehmen, dass die Zahl der dissociirten und nicht dissociirten Moleküle sich durch die sogen.*) Wahrscheinlichkeitsformel ausdrücken lässt, nämlich durch

$$x = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{T} dT e^{-h^2(T-T_0)^2} \quad y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{T}^{+\infty} dT e^{-h^2(T-T_0)^2}.$$

T ist hierin die variable Temperatur der einzelnen Moleküle und h eine für jeden Körper constante Grösse. Die Constante h hängt unter anderem ab von dem Verhältniss der lebendigen Kraft der translatorischen und rotatorischen Bewegung.

---

*) Auf die Rolle der Wahrscheinlichkeit und der zufälligen günstigen Zusammenstösse hat schon BUYS BALLOT 1849 aufmerksam gemacht.

Die Curven (Fig. 103) stellen ein solches Vertheilungsgesetz dar, die Abscissen sind die Temperaturen, die Ordinaten die relative Anzahl von Molekülen, welche diese Temperatur besitzen, wenn die Mitteltemperatur bei T liegt. Die beiden Curven entsprechen verschiedenen Werthen von h, bei gleicher Mitteltemperatur T.

(Ch. 103.)

Aus den Beobachtungen für x und y für eine Reihe von Temperaturen T kann man h und T_0 berechnen. T_0 entspricht der Temperatur, wo die Hälfte der Moleküle dissociirt ist.

Würde, wie NAUMANN annahm, die Temperatur des Anfangs der Dissociation näher an der Zersetzungstemperatur liegen als die Temperatur des Endes derselben, und die Zunahme der Dissociation nicht in ganz derselben Weise vor sich gehen wie die Abnahme, so würde dies bedeuten, dass h mit steigender Temperatur abnimmt, indess lassen die Versuche hierüber noch nichts entscheiden. Kennt man T_0 und h, so kann man rückwärts für jedes T den Zersetzungsgrad berechnen. Dies ist von HORSTMANN geschehen und derselbe hat eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen gefunden.

Die Zersetzungstemperaturen sind z. B. für Phosphorchlorid 200°, für Bromwasserstoffamylen 244°, für Schwefelsäurehydrat 345°.

Auf die streng theoretische Entwicklung der Abhängigkeit der Zersetzung von Druck und Temperatur können wir hier nur verweisen. Dieselbe ist besonders von J. W. GIBBS (20), J. D. VAN DER WAALS (21), BOLTZMANN (22) bearbeitet worden.

Von besonderem Interesse ist es, die Grösse des Temperaturintervalles, innerhalb dessen die Dissociation abläuft, zu bestimmen; dasselbe hängt von h ab. Bei wachsendem Druck rücken die Dissociationsgrenzen (9) weiter auseinander und umgekehrt, während die Zersetzungstemperatur eine constante ist.

Stellt man die Dichten sich dissociirender Gase als Function der Temperatur dar, so bilden dieselben eine gerade, der Abscissenachse parallele Linie bis zum Beginn der Dissociation, die dann gegen die Abscissenachse erst langsam, dann schneller abfällt, einen Inflexionspunkt (10) zeigt, um dann wieder allmählich in eine Gerade überzugehen, die der Dichte des vollkommen dissociirten Körpers entspricht. Dieser normale Gang kann durch Abweichungen der Gase von dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze gestört werden, welche das untersuchte Gas und seine Bestandtheile in verschiedenem Maasse betreffen.

Bei sich nicht dissociirenden Dämpfen in der Nähe des Condensationspunktes ist der Gang der Dichte ein wesentlich anderer; mit steigender Temperatur sinkt dieselbe erst schnell, dann langsam, um sich asymptotisch dem Grenzwerthe zu nähern; es fehlt also die Inflexion.

Weil Essigsäuredämpfe einen derartigen Gang der Dichte zeigen, so hat man auch für diese z. B. keine Dissociation annehmen wollen.

In vielen Fällen übrigens, wo Anomalien in den Dichten beobachtet worden sind, gehen die Ansichten über deren Ursachen noch auseinander. Von den einen werden sie durch Dissociationen erklärt, während von anderen, besonders französischen Chemikern, sie auf Abweichungen von dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz zurückgeführt werden.

Das Studium des Verlaufes der Dissociation gasförmiger Körper hat durch

die neueren theoretischen Untersuchungen von BOLTZMANN (11) eine erhöhte Wichtigkeit erhalten.

Bezeichnet q das Verhältniss der zersetzten Moleküle zu der Gesammtzahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle, p den Druck und t die Temperatur, so ist bei Gasen, welche in zwei gleiche Atome oder Atomgruppen zerfallen,

$$\frac{q^2}{1-q^2} = \frac{aT}{p} 10^{-\frac{b}{T}} \quad \text{und} \quad q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{p}{at} 10^{\frac{b}{T}}}};$$

hierin sind a und b Constante, die experimentell aus der Abhängigkeit zwischen p und t ermittelt werden können, a bestimmt den Abstand, bis zu dem ein Atom sich von einem andern entfernen kann, ohne dass der Zusammenhang gelöst wird, b hat dagegen folgende Bedeutung:

$$b = \frac{\gamma}{\varepsilon \, lognat \; 10}.$$

Hier ist γ gleich $-\bar{\chi}$. Von dem Werthe $\bar{\chi}$ muss bis auf 0 die Kräftefunktion zweier Atome gebracht werden, d. h. eine solche Arbeit muss geleistet werden, damit eine Trennung derselben stattfindet, ε ist bestimmt durch $t = \frac{3}{2}\varepsilon T$, wo T die absolute, t die gewöhnliche Temperatur bedeutet. Bezeichnet A die Gesammtzahl der ursprünglich in 1 Kgrm. vorhandenen Moleküle, so ist $\frac{A\gamma}{2}$ die zur Dissociation von 1 Kgrm. nöthige Wärme, welche sich mit Zuhülfenahme von b berechnen lässt.

Die obige Formel stellt die Beobachtungen befriedigend dar, es ist:

für Untersalpetersäure $a/p = 1970290$, $b = 3080$,
„ Jod $a/p = 2{\cdot}6171$, $b = 6300$.

Daraus folgt für die Verbindungswärme von 1 Kgrm.

$NO_2 + NO_2$: 151·3 Cal., $J + J$: 112·5 Cal.

Für die Wärmetönungen bei den Dissociationsvorgängen sind gleichfalls mehrfach theoretische Entwicklungen aufgestellt worden, so von PESLIN (23), der ohne Weiteres auf dieselben die bekannte Gleichung

$$E \cdot \frac{L}{273 + t} = (u' - u)\frac{dp}{dt}$$

anwendet.

Die Dissociation braucht*) bei constanter Temperatur eine gewisse Zeit um vollendet zu sein. In fast allen Fällen kann (s. oben) durch eine unendlich kleine Druckerhöhung oder Temperaturerniedrigung ein Theil der Verbindung zurückgebildet werden.

Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind um so kleiner, je mehr sich die herrschende Spannung der Gleichgewichtsspannung nähert.

Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Geschwindigkeit bei höheren Temperaturen grösser als bei niedrigeren.

Müssen zur Rückbildung eines Körpers (25), wie beim carbaminsauren Ammoniak aus Kohlensäure und Ammoniak zwei Moleküle des einen mit einem

*) Ganz unregelmässige Resultate über den Einfluss von Zeit und Menge der dissociirten Substanz hat WEINHOLD (13) gefunden, als er Calciumcarbonat in Porzellangefässen erhitzte. Dies rührt daher, dass sich Calciumsilicat bildet (14). Ebensolche unregelmässige Resultate erhielt er, als er Chlorcalcium-Ammoniak untersuchte; hier hat er nicht das Auftreten der Verbindung $CaCl_2 + 8NH_3$ berücksichtigt (14).

Molekül des andern unter günstigen Bedingungen zusammentreffen, so ist natürlich die Rückbildungszeit und dem entsprechend auch die Dissociationszeit länger, als wenn nur je ein Molekül der zwei Körper zusammentreten müssen, um dasjenige des resultirenden Körpers zu bilden.

Von Einfluss auf die Rückbildungszeit ist auch die etwaige Umlagerung der elementaren Atome in der Verbindung. Von kleinem Einfluss ist es, wenn der eine Bestandtheil aus einem Aggregatzustand in einen andern übergeht. Direkte Versuche hatten gezeigt, dass die Verdampfungs- und Rückverdichtungszeiten fester Körper im Vacuum sehr kurz sind.

Eine Vergrösserung der Oberfläche verkürzt die Zeit, welche bis zur Erreichung der maximalen Dissociation verstreicht.

Derselbe sich dissociirende Körper kann in manchen Fällen innerhalb der Dissociationsgrenzen im flüssigen und festen Zustande existiren, wie dies besonders bei den Hydraten von Chlor etc. der Fall ist. Die Curve, welche den Gang der Dissociationstension p als Function der absoluten Temperatur T darstellt, zeigt dann an dem Schmelzpunkt einen Knick, sie steigt oberhalb desselben schneller an als unterhalb desselben.

Es gilt die Gleichung (LE CHATELIER, C. R. 99, pag. 1074):

$$\frac{E}{T}\frac{Q}{S-\sigma}=\frac{dp}{dT},$$

wo Q und $S-\sigma$ die Wärmeentwickelung und Volumenänderung bezeichnen, die einer Transformation entsprechen. Wo Q plötzlich sich ändert, muss dp/dT einen Sprung erfahren; der Winkel, unter dem die Druckcurve die Temperatur der Abscissenachse schneidet, ändert sich plötzlich. Die Richtigkeit dieses Schlusses geht aus den Versuchen von LE CHATELIER und ROOZEBOOM (s. w. u. bei Hydraten) deutlich hervor.

Durch die Dissociationstension ist bedingt, dass, wenn eine Substanz ein einziges Gas bei der Dissociation ausscheidet, man, wie eben erwähnt, durch blosse Druckänderungen bei constanter Temperatur einen neuen Theil des Körpers zersetzen oder bilden kann.

Statt aber die Spannung des einen Bestandtheiles (16) etwa durch Evacuation herabzusetzen, kann man dies auch durch Ueberleiten eines indifferenten Gases über die sich zersetzende Verbindung oder durch Beimengung eines Körpers, der das betreffende Gas aufnimmt, bewirken.

So hat MAGNUS (POGG. Ann. 40, pag. 590. 1837) die Mitführung von Gasen aus Lösungen theilweise dissociirter Salze an einer Lösung von Natriumbicarbonat nachgewiesen. MARCHAND (ERDM. J. 35, pag. 389. 1845) hat die Erscheinung quantitativ geprüft.

Genauer studirt hat D. GERNEZ (C. R. 64, pag. 606. 1867) den Einfluss eines chemisch indifferenten Gases. Leitete er einen Strom Luft durch Lösungen der Bicarbonate, Sulfhydrate, Bisulfite, Biacetate der Alkalien, so verloren diese einen Theil des mit dem Oxyd oder Schwefelmetall verbundenen Bestandtheiles. Auch Magnesiumnitrat gab, auf 150° erhitzt, im Luftstrom einen Theil seiner Säure ab.

Ferner ist Bariumcarbonat für sich fast gar nicht durch die Hitze zersetzbar, wohl aber, wenn man ihm entweder Kohle beimengt, wodurch die ausgeschiedene Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt wird, oder, wenn man einen Strom von Stickstoff hinüberleitet.

Zerfällt eine Substanz bei ihrer Dissociation in zwei verschiedene gasförmige Bestandtheile, so genügt es schon, den Partialdruck des einen zu erhöhen, indem

man etwa denselben im freien Zustand zusetzt, um einen Theil der Zersetzung rückgängig zu machen, resp. um bei demselben Gesammtdruck den Bruchtheil an zersetzter Substanz zu vermindern.

Folgende Gesetze gelten unter diesen Umständen:

1. Die Dissociationsspannung (17) ist bei Gegenwart eines der Zersetzungsprodukte stets kleiner als im leeren Raume.

2. Die Verminderung der Dissociationsspannung nimmt zu, wenn der Druck des im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheiles wächst.

3. Bei gleichem Druck bewirken die verschiedenen Bestandtheile die gleiche Spannkraftsverminderung, wenn das Molekül der Verbindung von jedem Bestandtheil gleichviel Moleküle enthält (Salmiak).

4. Wenn dagegen mehr Moleküle von dem einen Bestandtheil als von dem anderen in die Verbindung eingehen (Ammoniumcarbamat), so ist der Einfluss der verschiedenen Bestandtheile ein verschiedener und zwar in der Art, dass die Dissociationsspannung durch denjenigen Bestandtheil stärker herabgedrückt wird, von welchem die Verbindung mehr Moleküle enthält.

5. Die Dissociationsspannung wird bei allen Temperaturen durch denselben Bestandtheil in demselben Verhältniss vermindert, sobald der Druck des vorhandenen Ueberschusses zu der Dissociationsspannung im leeren Raume, welche der Versuchstemperatur entspricht, in demselben Verhältniss steht.

Dass derartige Relationen bestehen müssen, lässt sich folgendermaassen, auch ohne Rechnung, nachweisen.

In dem Gasgemisch über einem dissociationsfähigen Körper besteht Gleichgewicht, wenn sich in der Zeiteinheit ebensoviel Moleküle der Verbindung bilden als sich zersetzen. Die Zahl der letzteren ist durch die Temperatur bestimmt und unabhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches, die Zahl der ersteren ist bedingt durch die Zahl des Zusammentreffens der Theilmoleküle. Je öfter z. B. in einem Gase CO_2-Moleküle mit NH_3-Molekülen zusammenstossen, um so mehr Moleküle Ammoniumcarbamat bilden sich. Da aber zur Bildung von einem Molekül desselben 2 Mol. NH_3 und nur 1 Mol. CO_2 nöthig ist, so bedingt die Vermehrung der Zahl der Moleküle des einen Gases nicht in beiden Fällen die gleiche Verminderung derer des anderen. Die Anzahl der Gasmoleküle ist aber dem Druck proportional und durch Wahrscheinlichkeitsrechnung findet man die unten mitgetheilte Gleichung.

Für einige Körper (24) ist die Dissociationsspannung, wenn einer seiner gasförmigen Bestandtheile im Ueberschuss zugesetzt wird, gleich der Spannung dieses letzteren und zwar sowohl, wenn letztere gleich oder gar kleiner ist als die Dissociationsspannung.

Das erste tritt ein bei Cyanammonium in Gegenwart von flüssigem HCy. Hier hat der zugesetzte Körper, die Cyanwasserstoffsäure, eine grössere Dampfspannung als NH_4Cy. Das zweite findet statt bei Diäthylaminsulfhydrat bei Ueberschuss von Diäthylamin. Hier hat das Diäthylamin bei 15° eine niedrigere Spannung (120 Millim.) als die Dissociationsspannung (150 Millim.). Aehnlich verhält sich das Aethylaminsulfhydrat bei Ueberschuss von Diäthylamin.

In einigen Fällen, wo eine Mischung eines festen*) Körpers und einer Flüssigkeit vorhanden ist, kann die Gesammtspannung gleich der des flüssigen

*) Die Erscheinungen bei dem Cyanammonium führt ISAMBERT darauf zurück, dass durch die Gegenwart desselben die Spannkraft von HCy um so viel erniedrigt wird, dass die Summe der beiden Spannkräfte gerade gleich der Dissociationsspannung beim Cyanammonium allein ist.

Theiles sein, oder sie kann auch einen kleineren Werth annehmen. Das erstere scheint für in der Flüssigkeit wenig lösliche Körper zu gelten, das letztere für sehr lösliche Körper. Wir haben dann Erscheinungen, analog denen, welche bei in hohem Grade mischbaren Körpern auftreten.

So erklärt es sich auch, dass die Spannung eines Gemisches eines sich dissociirenden Körpers und des einen seiner Bestandtheile gleich ist dem Partialdruck des letzteren, wie sich z. B. beim Zusatz von Cyanwasserstoff zu Cyanammonium, von Schwefelwasserstoff zu Schwefelammonium ergiebt, stets vorausgesetzt, dass der Partialdruck derselben grösser ist als die Dissociationsspannung.

Die Erscheinungen lassen sich auch durch eine theoretisch ableitbare Formel wiedergeben (18).

Sind p_2 und p_3 die Partialdrucke der beiden Bestandtheile im Gasgemisch und enthält der feste Körper auf ein Molekulargewicht des einen Bestandtheiles n des anderen, so ist bei constanter Temperatur

$$p_2 p_3^n = \text{Const.}$$

Wächst also der Partialdruck des einen, so muss der des andern abnehmen.

In andern Fällen gelten ähnliche Sätze.

Beispiele hierfür bietet das Ammoniumcarbamat, dessen Dissociationstension in einer Atmosphäre von NH_3 oder CO_2 vermindert wird, und das Ammoniumsulfhydrat, bei dem NH_3 und SH_2 ebenso wirken; hier ist

$$p_2 p_3^2 = \text{Const.}$$

Ist $n = 1$, wie etwa beim Salmiak etc., so kann man die obige Gleichung auch schreiben

$$\frac{P^2}{4} = (p + x)x,$$

wenn P die Dissociationsspannung im leeren Raume, p der Druck des im Ueberschuss zugesetzten Gases und $2x$ die Spannung der untersuchten Substanz bei Anwesenheit des einen Bestandtheiles im Ueberschuss mit dem Drucke p bedeutet.

Auf dieser Erniedrigung der Dissociationstension durch Zusatz des einen bei der Zersetzung auftretenden Körpers (19) beruht z. B., dass man die normale Dampfdichte des unter gewöhnlichen Umständen in Chlor und Chlorür zerfallenden Phosphorchlorides in einer Atmosphäre des Chlorürs findet.

Die bei derartigen Versuchen gewonnenen Resultate wollen wir nicht im Speciellen aufführen, sondern verweisen nur auf die einschlägige Literatur.

Jodwasserstoff: LEMOINE, Ann. Chim. Phys. [5] 12, pag. 145. 1877; Beibl. 2, pag. 19; C. R. 85, pag. 34. 1877; Beibl. 1, pag. 457.

Ammoniumcarbamat: A. HORSTMANN, LIEB. Ann. 187, pag. 48. 1877; Beibl. 1, pag. 388. R. ENGEL u. A. MOITESSIER, C. R. 93, pag. 595. 1881; Beibl. 5, pag. 822; C. R. 93, pag. 731; Beibl. 6, pag. 152; C. R. 97, pag. 1212. 1883; Beibl. 8, pag. 91.

Ammoniumsulfhydrat: ISAMBERT, C. R. 92, pag. 919. 1881; C. R. 93, pag. 731; Beibl. 5, pag. 557.

Ammoniumbisulfhydrat: ISAMBERT, C. R. 94, pag. 958. 1882; Beibl. 6, pag. 423.

Cyanammonium: ISAMBERT, C. R. 94, pag. 958. 1882; Beibl. 6, pag. 423.

Bromphosphonium: ISAMBERT, C. R. 96, pag. 643. 1883; Beibl. 7, pag. 422.

Aethylamin- und Diäthylaminsulfhydrat: ISAMBERT, C. R. 96, pag. 708. 1883; Beibl. 7, pag. 422.

Wie durch direktes Erhitzen, so erhält man auch beim Durchgang des elektrischen Funkens (35) begrenzte Umsetzungen, so, wenn man durch schweflige Säure

die Entladungen gehen lässt. Hier hört die Umbildung von wasserfreier Schwefelsäure auf, sobald diese eine bestimmte Spannung erreicht hat. Der elektrische Funken wirkt indess wohl nicht allein in Folge der durch ihn hervorgerufenen Temperaturerhöhung, sondern auch noch in anderer nicht genauer bekannter Weise, etwa wie das Licht, das die Verbindung von Chlorknallgas hervorruft.

Sind die Dissociationsspannungen hoch, so werden grosse Mengen durch den Funken zersetzt, so bei schwefliger Säure, bei Kohlensäure; sind sie klein, so wird auch nur wenig zersetzt, so bei Chlorwasserstoff.

Viele chemische Processe beruhen auf Dissociationen, so z. B. die GAY-LUSSAC'sche Methode der Kaliumbereitung beim Erhitzen von Kalihydrat mit Eisen. Ersteres dissociirt sich im K_2, H_2 und O_2 wahrscheinlich aber nur zum Theil, davon nimmt das Eisen den Sauerstoff fort. Hauptsächlich werden aber nur die kälteren Theile des Eisens oxydirt, da an den heisseren wahrscheinlich wieder eine Reduction eintritt (GAY-LUSSAC und THENARD, Ann. Chim. 65, pag. 325, und Quart.-Journ. Chem. Soc. 14, pag. 265). Einen andern Fall werden wir bei den Dissociationserscheinungen des Chlors besprechen (s. dort).

In einer Kohlenoxyd-Sauerstoffflamme (36) nimmt ebenso wie in einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme die Menge der unverbundenen Gase von oben, den kältesten Theilen, nach unten, den heissesten Theilen, zu, indem in letzteren die Dissociationsspannung sehr viel grössere Werthe als in ersteren erreicht.

Methoden.*)

Zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der Dissociation dienen verschiedene Methoden (37).

1. Dissociirte Gase und solche, welche bloss wie die Dämpfe Abweichungen vom vollkommenen Gaszustande und den für diesen geltenden Gesetzen zeigen, lassen sich leicht dadurch unterscheiden, dass bei letzteren das abnorme Verhalten sich vermindert, resp. zum Verschwinden gebracht wird, wenn man den Druck und gleichzeitig die Temperatur so weit vermindert, als es die Dampfspannung zulässt, während bei den ersteren die Dichte zunimmt. Es nimmt eben die Dissociationstension mit abnehmender Temperatur schneller ab als mit dem entsprechenden Druck.

Umgekehrt kann aber auch daraus, dass ein Dampf nahe dem Verdampfungspunkte vollkommen dem MARIOTTE'schen Gesetz gehorcht, geschlossen werden, dass er vollkommen aus dissociirten Bestandtheilen bestehe. So gehorcht der Dampf des Carbamids bei 61° vollkommen dem MARIOTTE'schen Gesetz, es besteht demnach vollkommen aus CO_2 und NH_3. Auch der Verlauf der Curve, welcher Druck und Temperatur verknüpft, kann zu den angeführten Zwecken dienen (s. oben).

Ob ein verdampfender fester Körper, etwa $CO_2(NH_3)_2$, im Gaszustande vollkommen dissociirt ist, lässt sich daraus erkennen, ob seine Verdampfungswärme gleich seiner Bildungswärme aus CO_2 und NH_3 ist.

2. Um das Vorhandensein einer Dissociation bei zusammengesetzten Gasen zu erkennen, verwendet DEVILLE beistehenden Apparat, dessen Construction aus der Fig. 104 ohne Weiteres klar ist. Durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen dem innen glasirten Porzellanrohr P und dem

*) 37) A. HORSTMANN, Chem. Ber. 2, pag. 301. 1869. 38) ANDREE, Inaug.-Diss. Utrecht 1874, pag. 49. 39) SALET, C. R. 67, pag. 488. 1868. 40) DEVILLE, C. R. 62, pag. 1160. 1866. 41) DEVILLE, C. R. 56, pag. 729; 59, pag. 1057. 1864. 42) ISAMBERT, Ann. Ecol. Norm. 5, pag. 129. 1868. 43) PFAUNDLER, Z. S. f. Chem. 1870, pag. 68. 44) WURTZ, C. R. 62, pag. 1186. 1866. 45) PEBAL, LIEB. Ann. 47, pag. 199. 1843; WANKLYN u. ROBINSON, C. R. 56, pag. 547. 1863; E. WIEDEMANN u. R. SCHULZE, WIED. Ann. 6, pag. 293. 1879. 46) A. W. HOFMANN, C. R. 51, pag. 236. 1860.

darin liegenden Rohre TT' leitet man das zu untersuchende Gas. Das Rohr TT' wird je nach den Umständen aus verschiedenen Substanzen hergestellt. Will man etwa durch Diffusion eines der in PP' sich bildenden Gase abscheiden, so wählt man es aus porösem Thon oder bei Wasserdampf aus Platin, bilden sich feste, relativ leicht condensirbare Substanzen, so fertigt man es aus Messing und leitet einen Strom kalten Wassers hindurch, oder man bedeckt es mit einer Substanz oder bildet es aus einer solchen, die von einem der beiden Bestandtheile angegriffen wird. Man kann auch in die Metallröhre einen engen Schlitz machen, durch welchen von dem schnell strömenden Wasser die Gase eingesaugt werden. So verfährt man zur Untersuchung der Gase in Hochöfen, in welche man ein solches Rohr einlegt.

(Ch. 104.)

Hieran schliessen sich die Methoden an, bei denen aus dem heissen Gasgemisch der eine Bestandtheil absorbirt wird, etwa aus dem dissociirten Wasserdampf der Sauerstoff durch geschmolzenes Silber oder Silberglätte oder auch Bleiglätte.

3. Von Körpern, die ganz in gasförmige Substanzen zerfallen, bestimmt man die Dampfdichten. Nach dem Avogadro'schen Gesetz erfüllt das Molekulargewicht verschiedener Körper in Gasform stets denselben Raum. Zersetzen sich alle Moleküle in n-Moleküle, so wird das Volumen des Gases n mal grösser, die Dampfdichte n mal kleiner. Zersetzt sich nur der x te Theil, so wird das Volumen $(1-x)+nx = 1+(n-1)x$ mal grösser und die Dampfdichte d wird, wenn D diejenige der unzersetzten Verbindung bedeutet,

$$D = \frac{d}{1+(n-1)x}, \qquad x = \frac{d-D}{(n-1)D}.$$

Oft ist $n = 2$, also

$$x = \frac{d-D}{D}.$$

Diese Methode wird besonders dann anzuwenden sein, wenn die Dissociation erst bei Temperaturen beträchtlich oberhalb des Siedepunktes beginnt, da dann das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz mit weit grösserer Annäherung gilt als in der Nähe desselben.

Hierbei die Methode (38) von Dumas zu benützen, ist nur mit grosser Vorsicht möglich, indem die verschieden schnelle Diffusion verschieden dichter Gase durch die Spitze des Ballons in die umgebende Luft von störendem Einfluss ist. Zerfällt z. B. $C_5H_{10}HBr$ in C_5H_{10} und HBr, so wird C_5H_{10} und HBr schneller als $C_5H_{10}HBr$ selbst diffundiren und dadurch Gelegenheit zu einer neuen Dissociation gegeben sein. Die Methode muss daher in der von Deville und Troost angegebenen Weise benutzt werden. Man erhitzt den geschlossenen Ballon auf die gewünschte Temperatur, öffnet ihn ganz kurze Zeit und schliesst dann wieder. Daher findet Wurtz bei $C_5H_{10}HBr$ bei 225° nach kurzem Erhitzen eine Dichte 4·69, nach langem Erhitzen 3·68.

Vielfach ist in neuerer Zeit die V. Meyer'sche Methode zur Dampfdichtebestimmung verwandt worden, indess ist hierbei zu beachten, dass der sich dissociirende Dampf mit einem andern Gase sich mischt, wodurch die Dissociationstension erhöht wird.

4. Man wendet optische Methoden an, z. B. bei der Untersalpetersäure. Ein Theil der Moleküle der farblosen Gruppe N_2O_4 zerfällt in je zwei braunrothe Moleküle NO_2 (39). Aus der Stärke der Lichtabsorption unter verschiedenen Umständen berechnet sich die Menge des dissociirten Theiles. Ebenso lässt sich die Dissociation des farblosen Quecksilberjodiddampfes (40) und Phosphorchloriddampfes (41) erkennen.

5. Man bestimmt auch die Dissociationstension in derselben Weise, wie man Spannkräfte

von Flüssigkeiten ermittelt; dabei muss aber stets soviel von der sich zersetzenden Substanz in den über dem Quecksilber befindlichen Raum gebracht werden, dass das Gas, das sich aus ihr entwickelt, mehr als hinreicht, um die Dissociationstension zu erreichen, da sonst eine Art Ueberhitzung eintritt; indess ist es hierbei oft zweckmässiger, den sich dissociirenden Körper nicht unmittelbar über das Quecksilber zu bringen, sondern in einem besonderen Gefässe zu erhitzen, das mit einem Manometer communicirt (42). Verbindet man mit dem Apparat eine Pumpe, so kann man successive Mengen des Gases, das sich etwa aus dem festen Körper entwickelt, auspumpen und prüfen, ob die Tension constant bleibt.

6. Man bestimmt die Wärmemengen (43), die bei der Bildung eines der Dissociation fähigen Körpers bei verschiedenen Temperaturen entwickelt werden; je höher die Temperatur, um so weniger bildet sich (43) von der Verbindung. Aus der Differenz der entwickelten Wärmemengen lässt sich auf die bei einer entsprechenden Temperaturerhöhung zersetzte Menge des Körpers schliessen. Findet beim Mischen zweier Substanzen, etwa zweier Gase, die sich bei niedrigen Temperaturen verbinden, keine Wärmeentwicklung statt, so ist dies ein Zeichen, dass die Versuchstemperatur oberhalb derjenigen der vollkommenen Dissociation liegt; ist die Wärmeentwicklung bei einer höheren Temperatur geringer als bei einer niedrigeren, so zeigt dies, dass bei ersterer ein grösserer Theil des Gases dissociirt ist als bei letzterer.

So fand WURTZ (44), dass HCl und C_5H_{10}, bei 120° zusammengebracht, eine Temperaturerhöhung um etwa 4—5° erzeugten, bei 220° aber entsprechend der grösseren vorhandenen Dissociation nur eine solche von etwa 0·5°.

7. Auch durch Diffusionsvorgänge durch poröse Wände können die beiden gasförmigen Bestandtheile, sobald sie hinlänglich verschiedene specifische Gewichte haben, getrennt werden, denn die Wurzeln aus den specifischen Gewichten sind den durch eine poröse Wand tretenden Gasmengen umgekehrt proportional.

Man kann auch die zu untersuchende Substanz in eine Röhre bringen, die in der Mitte durch eine poröse Schicht, eine Thonwand oder einen Asbestpfropfen in zwei Theile getheilt ist und die durch die Schicht diffundirende Substanz analysiren (45).

Doch lassen sich auf diese Weise keine messenden Versuche anstellen, da die diffundirende Menge eine Funktion der Zeit ist. Denn selbst wenn die Dissociation nur einen ganz kleinen Bruchtheil der Substanz ergriffen hat, so werden doch, da in Folge der Diffusion die Tension des einen Bestandtheils sinkt, stets neue Theile davon ergriffen werden.

Sehr ausgedehnte Anwendung finden die Diffusionsmethoden bei der Bestimmung der Dissociation von Lösungen (s. unter Diffusion).

8. Man bringt in den Raum, in dem ein Körper in zwei zerfallen sein soll, einen dritten, auf den nur der eine der beiden wirkt, und untersucht, ob er sich verändert. So hat A. W. HOFMANN (46) mittelst wasserfreien Baryts die Dissociation von Hydraten der Aminbasen constatirt.

In analoger Weise ist auch die Dissociation von Chloralhydrat durch Einbringen von wasserhaltigen Salzen geprüft worden, indem man untersuchte, ob sich deren Dampfspannung änderte oder nicht.

Resultate.

In den folgenden Tabellen bedeutet t stets die Temperatur, für die p die Dissociationsspannung ist, d die für $t°$ beobachtete und auf 0° und 760 Millim. reducirte Dichte, P den Druck, unter welchem die Dichte bestimmt wurde, Δ dagegen die unter Annahme einer nicht vorhandenen Dissociation berechnete Dichte, SP ist der Siedepunkt, π ist der Procentgehalt an zersetzter Substanz.

Wir werden die Verbindungen im Allgemeinen, geordnet nach dem chemischen System, nach einander betrachten. Eine Ausnahme machen wir mit den Hydraten der gasförmigen Verbindungen, wie Chlorhydrat etc., den Verbindungen von Ammoniak mit Metallchloriden und analogen Verbindungen, den krystallwasserhaltigen Salzen, die wir zusammen behandeln werden.

Numerische Daten.

Halogene.

Die Halogene sind in letzter Zeit auf das Eingehendste auf ihre Dissociation untersucht worden.

Chlor. $\Delta = 2{\cdot}45$.

Die hier erhaltenen Resultate sind nicht ganz sicher. Bei den höchsten Temperaturen (Gelbgluth) erhielt V. MEYER und H. ZÜBLIN (Chem. Ber. 13, pag. 399, 401—404, 405. 1880; Beibl. 4, pag. 498) mit Chlor, das sich bei der betreffenden Temperatur aus Platinchlorür entwickelte, unter Anwendung der nach ersterem benannten Methode $d = 2{\cdot}05$. Dasselbe Resultat fanden V. MEYER und C. LANGER (Pyrochemische Untersuchungen, Beibl. 9, pag. 197) wieder; es war bei 1400° für mit Stickstoff verdünntes Chlor $d = 2{\cdot}02$. CRAFTS (C. R. 90, pag. 183. 1880; Beibl. 4, pag. 308) fand dagegen bei Anwendung von Chlor, das fertig gebildet in den Apparat geleitet wurde, eine durchaus normale Dichte, so dass sich in diesem keine Dissociation mit Sicherheit hat nachweisen lassen; dasselbe fand V. MEYER.

Der Unterschied zwischen den beiden Resultaten bei dem aus Platinchlorür entwickeltem Chlor und freiem Chlor dürfte sich nicht sowohl (LIEB. Ann. 209, pag. 277. 1881; Beibl. 5, pag. 878) daraus erklären, dass man es im ersten Falle mit Chlor im statu nascendi zu thun hat, als vielmehr daraus, dass bei der Anwendung von freiem Chlor dieses unverdünnt zur Verwendung kommt, während es bei seiner Entwicklung aus Platinchlorür im Versuchsapparat mit Luft gemischt ist, was bekanntlich die Dissociation befördert.

Eine etwa zu beobachtende anomale Dichte des Chlors lässt sich, wie ZÜBLIN nachgewiesen hat, jedenfalls nicht auf einen Sauerstoffgehalt des Chlors, entsprechend der Muriumhypothese, zurückführen.

C. LUDWIG (Chem. Ber. 1, pag. 232. 1868) hat nach der BUNSEN'schen Methode folgende Dichten für das Chlor gefunden.

t	20°	50°	100°	150°	200°
d	2·4807	2·4783	2·4675	2·4609	2·4502.

Bei 200° ist die Dampfdichte normal, die langsame Abnahme rührt hier von einem Zerfallen von Molekülgruppen $(Cl_2)_n$ oder von Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz, aber nicht von einer Dissociation von Cl_2 her.

Auf dem Gang der Dissociation des Chlors beruht offenbar das Verhalten des Chlors dem Platin gegenüber.

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Platin lebhaft ein, zwischen 300° und 500° zerfällt $PtCl_4$ vollkommen in $Pt + 2Cl_2$, bei 1200° wirken Cl und Pt nicht aufeinander, bei 1300° ist die Wirkung ein Minimum, bei 1700° eine sehr lebhafte. Es beruht dies darauf, dass dissociirtes Chlor bei den hohen Temperaturen auf das Platin wirkt (V. MEYER und C. LANGER, Pyrochemische Untersuchungen).

Brom. $\Delta = 5{\cdot}52$.

Es ergab sich bei Anwendung von Platinbromid im V. MEYER'schen Apparat (V. MEYER u. H. ZÜBLIN, Chem. Ber. 13, pag. 404—405. 1880; Beibl. 4, pag. 499):

1. $t = 1570°$, $d = 3{\cdot}78—3{\cdot}64$ entsprechend $\frac{2}{3}Br_2$.

C. LANGER u. V. MEYER (Chem. Ber. 15, pag. 2769. 1882) fanden bei mit Stickstoff verdünntem Brom bei 900° die normale Dichte. Bei 1200° gab aber Brom mit 5 Vol. N verdünnt $d = 4{\cdot}3$, bei 1700° $d = 2{\cdot}45$.

Bei Anwendung von freiem Brom fand CRAFTS (C. R. 90, pag. 183. 1880; Beibl. 4, pag. 308) damit übereinstimmend:

2. $t = 445$, $d = 5{\cdot}24$, $t =$ Temperatur des Gasofens, $d = 4{\cdot}39—4{\cdot}48$.

Das Brommolekül würde also bei steigender Temperatur dissociirt werden.

Bei niedrigen Temperaturen ist das Brom von JAHN (Wien. Monatsheft 3, pag. 176. 1882; Beibl. 6, pag. 530) untersucht worden und findet derselbe bei Temperaturen, die ziemlich nahe an seinem Siedepunkt 63° liegen, Dampfdichten, die beträchtlich grösser als die normale, $\Delta = 5{\cdot}525$, sind, nämlich

t	d	t	d	t	d
102·6	5·7280	175·58	5·6040	227·92	5·5243
131·92	5·6400	210·32	5·5461		

Diese Veränderungen der Dichte beim Brom dürften auf dieselben Ursachen wie beim Chlor zurückzuführen sein, wahrscheinlich zerfällt $(Br_2)_n$ in nBr_2. In der That haben V. MEYER und O. LANGER (Chem. Ber. 15, pag. 2773. 1882; Beibl. 8, pag. 552) bei Zimmertemperaturen, also

etwa 50° unter dem Siedepunkte, Versuche angestellt, bei denen sie den Bromdampf mit 10 Thl. Luft verdünnten. Sie erhielten dann normale Dampfdichten. Also auch hier befördert die Verdünnung die Dissociation der Molekülaggregate von Br_2 in einzelne Moleküle Br_2.

Jod. Bei dem Joddampf liegen mehrere Beobachtungsreihen vor. Eine erste von V. MEYER (Chem. Ber. 13, pag. 397. 1880; Beibl. 4, pag. 499), eine zweite von F. MEIER u. J. M. CRAFTS (C. R. 90, pag. 183. 1880; Chem. Ber. 13, pag. 851. 1880; Beibl. 4, pag. 308. 442), aus deren Angaben A. NAUMANN (Chem. Ber. 13, pag. 1050. 1880; Beibl. 4, pag. 745) die neben π angegebenen Werthe berechnet hat. $\Delta = 8{\cdot}77$.

1.	$t =$ 253°	450°	586°	842°	1027°	1570°
	$d =$ 8·86	8·84	8·72	6·76	5·74	5·69
	$P =$ 727·7 Millim.					

2.	t	448°	680°	764°	855°	940°	1043°	1275°	1390°	1468°
	d	8·74	8·23	8·28	8·07	7·63	7·01	5·82	5·27	5·06
	π	—	—	—	8·6	14·5	25·0	50·5	66·2	73·1.

TROOST (C. R. 91, pag. 54. 1880) hat bei ca. 1340° $P = 775$, $d = 5{\cdot}82$—$5{\cdot}65$ gefunden. Zu beachten ist das grosse Temperaturintervall, über welches sich die Dissociation erstreckt.

Bei dem Joddampf zeigen sich grosse Abweichungen von dem MARIOTTE'schen Gesetz; so fand TROOST (C. R. 91, pag. 54. 1880) bei 440°

P	76·8	67	49	35
d	8·70	8·20	7·75	7·35;

CRAFTS und F. MEYER (C. R. 92, pag. 39. 1881) dagegen bei 1250°

$P =$	0·4	0·3	0·2	0·1 Atm.
$d =$	5·53	5·30	5·07	4·62.

Die Curven, welche die Dichte bei 0·1, 0·2, 0·3, 0·4 Atm. Druck als Funktion der Temperatur darstellen, fallen nach ihnen bei ca. 500° und oberhalb von 1500° nahezu zusammen, zwischen diesen Grenzen sind sie aber getrennt, und zwar entsprechen den höchsten Drucken die höchsten Dichten.

Von den Halogenen dissociirt sich Jod am leichtesten, Chlor am schwierigsten; es lässt dies darauf schliessen, dass die Affinität der Halogenatome zu sich selbst dieselbe Reihenfolge zeigt, wie ihre Affinität zu anderen Stoffen.

Sauerstoff.

Bei gewöhnlichem Sauerstoff liess sich selbst bei den höchsten bisher erreichbaren Temperaturen (1692°) keine Dissociation wahrnehmen (C. LANGER u. V. MEYER, Pyrochemische Untersuchungen).

Ozon, bestehend aus O_3, wie J. L. SORET (POGG. Ann. 121, pag. 268. 1864; C. R. 57, pag. 604. 1863; POGG. Ann. 132, pag. 165. 1867) nachgewiesen, dissociirt sich mit zunehmender Temperatur und zerfällt in O_2 und O und die aus zwei Molekülen O_3 sich abscheidenden O treten zu einem O_2 zusammen. Dass das Ozon mehr als zwei Atome O enthält, lässt sich daraus ersehen, dass einmal beim Durchleiten der eigenthümlichen Entladungsform, die zur Erzeugung des Ozons benutzt wird, des Effluviums (s. unter Elektrolyse), eine beträchtliche Volumänderung eintritt, und dass ferner keine solche sich zeigt, wenn das Ozon durch reducirende Körper zerlegt wird, in letzterem Falle wird O_3 in $O_2 + O$ gespalten und das O fortgenommen. Auch durch Diffusionsversuche hat SORET gezeigt, dass das Molekulargewicht des Ozons das Anderthalbfache von dem des gewöhnlichen Sauerstoffs ist. Die Volumänderung (ANDREWS u. TAIT, Trans. Lond. Roy. Soc. 150, pag. 117. 1860), die beim Durchgang des Effluviums in reinem, trockenem Sauerstoff erst langsam, dann schnell stattfindet, beträgt $\frac{1}{12}$ des ursprünglichen Volumens.

Nach J. REMSEN (Amerc. Chem. J. 4, pag. 50. 1882; Beibl. 6, pag. 612) soll die Umwandlung von $2O_3$ in $3O_2$ so vor sich gehen, dass sich zunächst in der Wärme zwei Ozonmoleküle zu einem sechsatomigen Moleküle vereinen, welches darauf in drei Sauerstoffmoleküle O_2 zerfällt, es entsteht nämlich bei der Umwandlung von Ozon in Sauerstoff kein nascirender, Kohlenoxyd oxydirender Sauerstoff.

Das quantitative Verhalten des Ozons bei verschiedenen Temperaturen und Drucken ist von P. HAUTEFEUILLE und J. CHAPPUIS (C. R. 91, pag. 228, 762, 815. 1880; Ann. Ecol. norm. [3] 1, pag. 55. 1884; Beibl. 4, pag. 698; 5, pag. 69 u. 154) eingehend untersucht worden. Sie haben in dem Apparat von BERTHELOT, in dem eine abgeschlossene Gasmenge

in einem sehr engen, ringförmigen Raume der Einwirkung des Effluviums ausgesetzt wird, die Maximaltensionen ϑ bestimmt, die das Ozon bei verschiedenen Drucken p und Temperaturen t erhalten kann, indem sie unmittelbar die Druckänderung des abgeschlossenen Gases ermittelten. π ist der Bruchtheil Ozon dem Gewicht nach in dem Sauerstoff.

t	−23°		0°		20°		100°	
p	ϑ	π	ϑ	π	ϑ	π	ϑ	π
760	108·70	0·214	82·84	0·149	53·96	0·106	—	—
380	51·68	0·204	38·76	0·152	31·54	0·125	1·48	0·0117
300	40·20	0·201	30·60	0·1525	22·20	0·112	—	—
225	24·80	0·191	22·95	0·153	15·52	0·104	0·088	0·0118
180	22·30	0·181	16·58	0·137	10·52	0·089	—	—
111				0·110				
87		0·163		—				
57				0·095				

Auf die absolute gebildete Ozonmenge sind Temperatur und Druck von grossem Einfluss, die procentische Menge des gebildeten Ozons ist nahezu unabhängig vom Druck, dagegen in hohem Grade abhängig von der Temperatur, wie das auch angenähert bei der Dissociation des Jodwasserstoffs durch Erwärmung der Fall ist. Eigenthümlich ist, dass bei Temperaturen über 0° π bei wachsendem Druck ein Maximum besitzt; es könnte dies eine Folge der langsameren Bildung des Ozons bei Temperaturen über 0° der Fall sein.

Mischt man Sauerstoff mit Stickstoff, so ist im Allgemeinen die gebildete Menge Ozon grösser, als wenn reiner Sauerstoff unter dem Partialdruck, den er im Gemisch hat, vom Effluvium durchsetzt wird. Dabei ist die Gewichtsmenge Ozon dem Procentgehalt nach im ersteren Fall fast unabhängig vom Partialdruck, während sie im letzteren beträchtlich abnimmt.

Druck	Druck des Sauerstoffs	Menge des Ozons, dem Gewicht nach bei 0°
760 Millim.	532 Luft	0·26
760 „	456 „	0·24
760 „	159 „	0·25
760 „	71 „	0·25

Sauerstoff mit Wasserstoff gemengt giebt mehr Ozon, als wenn er unter gleichen Umständen mit Stickstoff gemengt ist.

Sauerstoff mit $SiFl_4$ gemengt giebt bis zu 40 % Ozon, und zwar, wenn der Feuerregen, als welcher das Effluvium erscheint, am schönsten ist (s. Beibl. 5, pag. 69).

Die verschiedenen gebildeten procentischen Ozonmengen suchen CHAPPUIS und HAUTEFEUILLE aus der geringeren Erwärmung der Gase durch die Entladung in Folge der besseren Leitungsfähigkeit derselben zu erklären, wodurch bei der Entladung selbst eine geringere Temperaturerhöhung eintritt. Dies dürfte aber wohl kaum richtig sein, da hier die Zersetzung der O_2-Moleküle primär ist und die Temperaturerhöhung erst sekundär eintritt.

Lässt man ozonhaltigen Sauerstoff stehen, so verwandelt er sich von selbst wieder in gewöhnlichen Sauerstoff.

BERTHELOT (C. R. 86, pag. 76. 1878; 90, pag. 897. 1880) fand folgende Mengen p nach Tagen z in einem Gemisch, das ursprünglich 5·3 % enthielt,

$z =$ 0	1	2	6	14	51	60
$p =$ 5·3	2·9	2·1	1·2	0·4	Spuren	0.

Schon diese Zahlen zeigen, dass die Umwandlung um so schneller vor sich geht, je mehr Ozon im Volumen enthalten ist. Zu demselben Resultat gelangte E. MULDER (Rec. Chim. Pays Bas. 3, pag. 137. 1884; Beibl. 7, pag. 780). Daraus erklärt sich auch, woher man so schnell eine Grenze in dem Ozongehalt bei der Darstellung desselben erreicht.

Gegenwart von Platinschwamm befördert die Rückwandelung des Ozons in hohem Grade (E. MULDER, Rec. des Trav. Chim. Pays Bas. 3, pag. 167. 1884; Beibl. 7, pag. 780).

Stickstoff.

Er erfährt selbst bei den höchsten bisher benutzten Temperaturen (1692°) keine Dissociation (C. LANGER u. V. MEYER, Pyrochemische Untersuchungen).

Schwefel. $\Delta(S_6) = 6{\cdot}645$, $\Delta(S_2) = 2{\cdot}315$.

Dass die Moleküle des Schwefeldampfes beim Siedepunkt und wenig darüber liegenden Temperaturen aus 6 Atomen bestehen, folgt aus den Versuchen von E. MITSCHERLICH (1) und DUMAS (2). Oberhalb von 960—1400° entspricht die Dampfdichte einem zweiatomigen Molekül. Es war

t	450—500	600	700	800—1000
d	6·9 (1)—6·56 (2)	5 (3)	2·8 (3)	2·2 (3).

1) E. MITSCHERLICH, POGG. Ann. 29, pag. 217. 1833. 2) DUMAS, Ann. Chim. Phys. [2] 49, pag. 210. 1832; 50, pag. 170. 1832. 3) BINEAU, C. R. 49, pag. 799. 1859.

Die BINEAU'schen Zahlen sollen nach ST. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST (C. R. 56, pag. 894. 1863) nicht sehr genau sein.

Selen. $\Delta(Se_2) = 5{\cdot}54$.

Für die zusammengehörigen Dichten und Temperaturen ergaben sich folgende Werthe:

1. (1) $t = 860°$, $d = 8{\cdot}2$, $t = 1042°$, $d = 6{\cdot}37$,

2. (2) $t = 860°$, $d = 7{\cdot}67$, $t = 1040°$, $d = 6{\cdot}37$, $t = 1420°$, $d = 5{\cdot}68$.

1) ST. CLAIRE-DEVILLE u. L. TROOST, C. R. 49, pag. 239. 1849; POGG. Ann. 108, pag. 641. 1859. 2) ST. CLAIRE-DEVILLE u. L. TROOST, C. R. 56, pag. 894. 1863.

Tellur. $\Delta = 8{\cdot}74$.

Diese normale Dichte wird bei ca. 1400° (ST. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST, C. R. 65, pag. 821. 1863) fast erreicht, bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes entspricht (C. LANGER u. V. MEYER, Pyrochemische Untersuchungen, pag. 72) aber das Molekül Tellurdampf Te_6.

Bei Schwefel, Selen und Tellur konnte, sobald einmal die S_2, Se_2 und Te_2 entsprechende Dichte erreicht war, bei steigender Temperatur keine weitere Veränderung derselben beobachtet werden.

Chlorwasserstoff.

Die Dissociation von HCl suchte DEVILLE (C. R. 60, pag. 317. 1860; LIEB. Ann. 135, pag. 94. 1865) nachzuweisen, dass er ihn durch eine innen versilberte und amalgamirte Messingröhre hindurchleitete und auf 300° erhitzte. Es bildeten sich dann Spuren von Chlorsilber und Chlorquecksilber.

Dagegen konnte CRAFTS (C. R. 90, pag. 309. 1880; Beibl. 4, pag. 308) selbst bei 1300° keine Dissociation wahrnehmen. Im ersteren Falle hat vielleicht die Gegenwart der Metalle mit zur Zersetzung beigetragen, wie auch zeigt, dass Chlorwasserstoffsäure über glühendes Silber geleitet $AgCl + H_2$ giebt.

Chlor und Wasserstoff auf 190, 250, 320° erhitzt, liefert schon bei 190° auch bei Abschluss des Lichtes Chlorwasserstoffsäure.

Jodwasserstoff.

Jodwasserstoff langsam erwärmt wird immer tiefer und tiefer violett, ein Zeichen, dass es in Jod und Wasserstoff zerfällt.

Bei 180° beginnt unter einem Drucke von 760 Millim. Jodwasserstoff sich eben zu dissociiren, bei 440° sind 2·8%, bei 700° 3·4% dissociirt.

Mit zunehmendem Druck p wuchs ebenso, wie wenn Platinschwamm eingebracht wurde, die dissociirte Menge m.

Versuche mit Platinschwamm ergaben bei 440° Folgendes:

p	700	440	254	195	175
m	22·2	19·5	18·7	17·5	10·5

HAUTEFEUILLE (C. R. 64, pag. 608. 1867) und später besonders LEMOINE haben auch die Vorgänge bei dem Zusammenbringen von Jod und Wasserstoff in äquivalenten Mengen und beim Ueberschuss des einen entdeckt.

Schmolz ersterer in einem Rohr x Milligrm. Jod auf 100 Cbcm. Wasserstoff bei 0° und 760 Millim. Druck ein, so waren bei 440° von dem gesammten Wasserstoff noch frei y%

x	461	510	613	709	751	764	840	987	1351	4141
y	62	54	45	45	37	35	36	26	14·8	5·7

Nach den späteren und wohl auch genaueren Untersuchungen von LEMOINE (C. R. 85, pag. 34. 1877; Beibl. 1, pag. 457; Ann. Chim. Phys. [5] 12, pag. 141—253. 1883; Beibl. 2,

pag. 19) soll eine Erhöhung des Druckes nicht das Mengenverhältniss des gebildeten Jods verändern, wohl aber den Verlauf des Processes beschleunigen. Bei einem Druck $p = 4$ Atm. hatten sich nach 8 Stunden beim Erhitzen von $H_2 + J_2$ verbunden 56 g, bei $p = 2$ Atm. 0·31 g, bei 1 Atm. 0·03 g, ebenso wirken in das Gemenge gebrachte, fein vertheilte Körper wie Platinschwamm etc.

Die Beschleunigung des Processes tritt in noch höherem Grade bei einer Temperaturerhöhung ein, bei 440° ist die Grenze nach einer Stunde, bei 350° erst nach Tagen, bei 160° erst nach Monaten erreicht.

Jodtrichlorid (BRENCKEN, Chem. Ber. 8, pag. 487. 1875; P. MELINKOFF, ibid. 490. 1875).

In einer chlorfreien Atmosphäre schmilzt das Trichlorjod bei 25° unter Dissociation in Cl_2 und ClJ. In einer Chloratmosphäre schmilzt es nicht und dissociirt sich in derselben erst bei einer weit oberhalb 25° liegenden Temperatur, diese ist um so höher, je höher der Druck des Chlors. Beträgt derselbe 1 Atm., so zerfällt das JCl_3 bei 67°, in einer zugeschmolzenen mit Chlor gefüllten Röhre aber noch nicht bei 86°.

Eine Dampfdichtebestimmung bei 77° und dem Druck einer Atmosphäre zeigte, dass der aus JCl_3 sich entwickelnde Dampf auch bei einem Ueberschuss von Chlor bei dieser Temperatur vollkommen in JCl und Cl_2 zerfallen ist.

Kohlenoxyd (H. ST. CLAIRE-DEVILLE, C. R. 59, pag. 874. 1864).

Verwendet man im DEVILLE'schen Apparat (pag. 383) ein Messingrohr von 8 Millim. Durchmesser, durch das man kaltes Wasser leitet und führt Kohlenoxyd durch den Apparat, so tritt Kohlensäure aus demselben aus und auf dem Messingrohr scheidet sich Kohle aus. Nach C. LANGER und V. MEYER (Pyrochem. Untersuchungen) ist die Dichte des Kohlenoxyds bei 1200° normal, bei 1700° verwandelt sich dagegen CO in hohem Grade in C und CO_2.

Kohlensäure (DEVILLE, C. R. 56, pag. 729. 1835; LIEB. Ann. 127, pag. 108. 1858).

Nach DEVILLE dissociirt sie sich in einem auf 1200—1300° erhitzten Rohre, das in einem DEVILLE'schen Apparate sich befindet und mit Porzellanscherben gefüllt ist. Das austretende Gas besteht aus einem Gemisch von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlensäure. J. M. CRAFTS (C. R. 90, pag. 309. 1880; Beibl. 4, pag. 308) konnte in einem dem V. MEYER'schen Apparate nachgebildeten keine Dissociation bei 1300° finden, ebensowenig C. LANGER und V. MEYER beim Erhitzen auf 1700°.

Dass durch ein Porzellanrohr über Porzellanscherben geleitete Kohlensäure dissociirt wird, wie DEVILLE, V. MEYER und ZÜBLIN gefunden haben, erklärt sich aus den Beobachtungen von MENSCHUTKIN und KONOWALOFF über den günstigen Einfluss von rauhen Glaswänden auf die Dissociation.

Wasserdampf.

Die Dissociation des Wasserdampfes ist ihrer grossen Bedeutung wegen mannigfach untersucht worden.

Der erste, der eine Zersetzung des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen constatirte, war GROVE und zwar, als er Wasserdampf über glühendes Platin leitete resp. eine Platinkugel in Wasser tauchte, das Wasser zerfiel in H_2 und O. Die sich entwickelnden Gase werden dabei so schnell abgekühlt, dass sie nicht Zeit haben sich wieder zu vereinen.

Als DEVILLE (Leçons etc., pag. 306) durch seinen Apparat, in dem ein glühendes Platin- oder Thonrohr sich befand, Wasserdampf leitete, trat aus demselben ein Gemisch von Wasserdampf und Sauerstoff aus, während in dem engeren Rohr sich Wasserstoff, der hinein diffundirt war, fand.

Leitet man mit DEVILLE einen Strom von Kohlensäure, die mit Wasserdampf gesättigt ist, durch eine mit Porzellanstückchen gefüllte Porzellanröhre, die man möglichst hoch erhitzt, so findet man in den austretenden Gasen beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd, die durch die reducirende Wirkung des frei gewordenen Wasserstoffes erzeugt sind.

Leitet man über geschmolzenes Silber Wasserdampf, so findet man in dem austretenden Gase Wasserstoff, während das Silber Sauerstoff aufgenommen hat, der sich schon durch das Spratzen desselben beim Erstarren bemerklich macht.

Dasselbe Resultat erhält man bei Anwendung von Bleiglätte.

Sauerstoff und Wasserstoff geben noch unter der Rothglühhitze Wasser neben unverbundenem Sauerstoff und Wasserstoff (GAUTIER, Chem. Ber. 2, pag. 715. 1869).

Die Dissociationsspannung des Wasserdampfes berechnet DEVILLE bei 2500° zu 500 Millim., dabei sind 56% dissociirt (DEVILLE, C. R. 64, pag. 72. 1867).

Schon bei 1200° zeigt sich eine, wenn auch nur geringe Dissociation (C. LANGER und V. MEYER, Pyrochemische Untersuchungen).

Auf der gleichzeitigen Dissociation von Kohlensäure und Wasserdampf beruht auch, dass in den Flammengasen von Hochöfen etc. neben überschüssigem Sauerstoft sich Wasserstoff und Kohlenoxyd findet (L. CAILLETET, C. R. 62, pag. 891. 1866).

Schwefelwasserstoff (A. ELTEKOFF, Chem. Ber. 8, pag. 1244. 1875. N. BEKETOFF, Chem. C.-Bl. 1872, pag. 2).

H_2S zeigt bei 440° nur Spuren von Dissociation, bei der Temperatur des erweichenden Glases beträgt die Menge dissociirten Gases etwa 7%. Bei 1200° ist der Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt (C. LANGER u. V. MEYER, Pyrochem. Untersuchungen).

Schweflige Säure.

Wählt man in dem DEVILLE'schen Apparat als mittleres Rohr eine versilberte Messingröhre und leitet durch denselben schweflige Säure bei 1200°, so zeigt sich die Silberröhre stark geschwärzt und mit Schwefelsäureanhydrid bedeckt (DEVILLE, C. R. 60, pag. 317. 1865; LIEB. Ann. 135, pag. 94. 1865).

Vierfach-Chlorschwefel, SCl_4, und Zweifach-Chlorschwefel, SCl_2 (A. MICHAELIS u. O. SCHIEFERDECKER, LIEB. Ann. 170, pag. 1—42; Chem. Ber. 6, pag. 993. 1874).

Die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels wurde bestimmt, indem in einer Glasröhre bei verschiedenen Temperaturen Zweifach-Chlorschwefel mit Chlor gesättigt wurde und man den entstehenden Körper analysirte; die des Zweifach-Chlorschwefels ergab sich in ganz analoger Weise, da der Vierfach-Chlorschwefel oberhalb von etwa 10° vollkommen zersetzt ist.

In der Tabelle bezeichnen die Zahlen unter SCl_4, SCl_2, S_2Cl_2 die Mengen dieser Körper in 100 Gewichtstheilen.

Dissociation von SCl_4.				Dissociation von SCl_2.			
	SCl_4	SCl_2	Zunahme für 1°		SCl_2	S_2Cl_2	Zunahme für 10°
—22°	100·00	0·00	8·3	+ 20°	93·45	6·55	
—15°	41·95	58·05	2·6	+ 30°	87·22	12·78	6·23
—10°	27·62	72·38	1·9	+ 50°	75·41	24·59	6·41
—7°	21·97	78·03	2·0	+ 65°	66·78	33·22	5·79
—2°	11·93	88·07	1·1	+ 75°	54·06	45·94	6·36
+0·7°	8·87	91·13	1·1	+ 90°	26·48	73·52	
+6·2°	2·43	97·57	—	+100°	19·45	80·55	7·03
				+110°	12·35	87·65	7·10
				+120°	5·44	94·56	6·91
				+130°	0·00	100·00	5·44

Die Dissociation von SCl_4 verläuft schnell und ähnlich der der Gase, die von SCl_2 langsam und von der der Gase verschieden. Bei letzteren findet sich bei 85° der Temperatur der halbvollendeten Zersetzung ein Sprung.

Sulfurylchlorid (K. HEUMANN u. P. KÖCHLIN, Chem. Ber. 16, pag. 602. 1883; Beibl. 7, pag. 421).

Dissociirt sich in SO_2 und Cl_2

$$t = 184, \quad d = 4{\cdot}50, \quad t = 442, \quad d = 2{\cdot}36, \quad \Delta = 4{\cdot}66.$$

Chlorsulfonsäure, SO_2ClOH, $\Delta = 4{\cdot}042$ (K. HEUMANN u. P. KÖCHLIN, Chem. Ber. 16, pag. 602. 1883; Beibl. 7, pag. 437).

Zerfällt vollkommen.

Schwefelsäureanhydrid.

HAUTEFEUILLE (Dictionnaire de Chimie unter Dissociation am Ende) fand, dass schweflige Säure und Sauerstoff, unter Druck erhitzt, sich verbinden, was sie unter gewöhnlichen Umständen nicht thun; vielleicht spielt hier das Glas eine Rolle.

Schwefelsäurehydrat. $\Delta = 3{\cdot}386$.

SO_4H_2 zerfällt in H_2O und SO_3.

Bei der Diffusion (1) von Schwefelsäurehydratdampf gegen Luft geht Wasserdampf fort und ein Gemisch von SO_4H_2 und SO_3 bleibt nach dem Abkühlen zurück.

BINEAU (2) fand folgende Dichten *d*, die Werthe π berechnete A. NAUMANN (3).

t	332°	345°	365°	416°	498°
d	2·50	2·24	2·12	1·69	1·68
π (3)	35·4	51·2	59·7	100·3	

Die untere Grenze der Dissociation ist nicht bekannt, da der Dampf schon bei dem Siedepunkte theilweise dissociirt ist.

DEVILLE und TROOST (4) fanden

$$t = 440^0, \quad d = 1·34.$$

1) WANKLYN u. ROBINSON, LIEB. Ann. 127, pag. 110. 1863. 2) BINEAU, LIEB. Ann. 60, pag. 161. 1846. 3) A. NAUMANN, LIEB. Ann. Suppl. 5, pag. 349. 1867. 4) DEVILLE u. TROOST, LIEB. Ann. 127, pag. 279. 1863; C. R. 56, pag. 897. 1863.

Schwefelkohlenstoff.

Derselbe dissociirt sich nicht bei Rothglühhitze, wohl aber bei Hellrothglühhitze (W. STEIN, ERDMANN's J. 106, pag. 316. 1869).

Schwefelkohlenstoff, über hellrothglühende Kohlen geleitet, zeigt nur eine ganz schwache Zersetzung oder wahrscheinlich eine fortwährende Zersetzung und wieder Neubildung, die Kohlen müssen aber den ganzen glühenden Raum, den der Schwefelkohlenstoff durchzieht, erfüllen.

Um nachzuweisen, dass die Dissociationstemperatur des Schwefelkohlenstoffes bei derselben Temperatur liegt, wie die Bildungstemperatur, legt BERTHELOT (C. R. 67, pag. 1251—53. 1868) in ein mit Kohle gefülltes Rohr, durch welches er Schwefeldampf leitet, ein engeres, durch das Schwefelkohlenstoff geleitet wird und erhitzt das Ganze zur Rothgluth. Während sich in dem äusseren Rohr Schwefelkohlenstoff bildet, zerfällt derselbe z. Thl. im Innern.

Selenwasserstoff.

Das bei der Dissociation von H_2Se in Betracht kommende System von Körpern ist flüssiges Selen, gasförmiger Wasserstoff und gasförmiger Selenwasserstoff.

Hier liegen keine Bestimmungen über die Dissociationsspannung selbst vor, wohl hat aber A. DITTE (Ann. Ecol. normale [2] 1, pag. 293. 1872) bestimmt, eine wie grosse Menge f in Procenten des H_2Se, welches sich überhaupt bilden kann, entsteht, wenn man Selen und Wasserstoff zusammen auf verschiedene Temperaturen t erhitzt. Ein Zusatz eines Ueberschusses von Wasserstoff über die dem eingebrachten Selen äquivalente Menge ist dabei von geringem Einfluss.

f	0·0	6·8	12·0	22·4	28·8	37·8	51·7	60·7	63·9	47·3	43·1
t	203	250	275	305	325	350	440	geg. 500	520	590	640.

Der Endzustand wird erst nach sehr langer Zeit erreicht. Ist z die Zeit des Erhitzens in Stunden, so bildeten sich folgende Mengen H_2Se:

$t = 350^0$,	z	10	24	45	74,	$t = 440^0$,	z	15	21	69	165,
	f	31·4	33·3	36·2	37·0,		f	45·3	48·8	50·6	51·5.

Eigenthümlich ist, dass wenn man die Röhre, in der Se und H_2 eingeschlossen sind, langsam und schnell abkühlen lässt, in ihr im ersteren Fall weit kleinere Mengen H_2Se enthalten sind als im letzteren, offenbar weil eine Temperatur besonders günstig für die Bildung des H_2Se ist.

t	350°	550°	600°	440°	650°	550°
schnell abgekühlt	36·3	40·1	45·3	51·0	43·2	48·8
langsam abgekühlt	33·0	38·5	35·4	37·5	33·5	34·7
Dauer der Abkühlung in Stunden	2	3	4	4	5	5.

Bringt man einen porösen Körper (Bimstein) in das Gasgemisch oder erhöht man den Druck, so wird die gebildete H_2Se-Menge etwas vergrössert und zwar bei niedrigen Temperaturen in höherem Maasse als bei hohen. Ist π der Druck des Wasserstoffs, so ergab sich z. B.

$t = 350^0$,	π	520	940,	$t = 440^0$,	π	506	45·8,
	f	29·5	32·4,		f	940	46·8,

t	440	350	290	260
Kein Bimstein	48·8	36·3	11·9	5·6
Bimstein	50·8	39·3	16·3	8·0

Eine Vergleichung der Dissociationsspannungen (N. BEKETOFF u. CZERNAY, Chem. Ber. 4, pag. 933. 1871) von H_2O, H_2S, H_2Se zeigt, dass die Dissociation um so eher eintritt, je grösser das Molekulargewicht ist.

Selenwasserstoff-Chlorwasserstoff und -Bromwasserstoff.

$SeO_2 + 2HCl$ (DITTE, Ann. Chim. Phys. [5] 10, pag. 82. 1877; Beibl. 1, pag. 278—279; C. R. 83, pag. 56 u. 223. 1876).

Dieser, sowie die folgenden Körper, zerfallen in SeO_2 und Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure von der Tension p. Die Formeln für p sind natürlich nur Interpolationsformeln.

t	10°	30°	40°	55°	75°	100°	118°
p	0	15	48	142	313	664	1012

$$p = -0{\cdot}231166130\,t + 0{\cdot}008829862\,t^2 + 0{\cdot}000001076\,t^3.$$

$SeO_2 + 4HBr$ (DITTE, l. l.).

t	− 20°	− 18·4°	0°	+ 12°	+ 15·0°	+ 22·5°	+ 33·0°
p	60	70	219	418	483	672	995

$$p = 1{\cdot}307491\,t + 0{\cdot}02822255\,t^2 + 0{\cdot}0001424\,t^3.$$

$SeO_2 + 5HBr$ (DITTE, l. l.).

t	− 6°	0°	+ 11°	+ 14°	+ 30°	+ 41°	+ 54°	+ 62°
p	108	135	191	209	287	335	404	440

$$p = 5{\cdot}238534281\,t - 0{\cdot}005169946\,t^2 + 0{\cdot}000001267\,t^3.$$

Tellurwasserstoff (A. DITTE, Ann. Ecol. norm. [2] 1, pag. 293. 1872).

Die Verhältnisse sind hier ähnliche wie beim Selen. Es bildet sich bei

t 600°, p 6·1°,
t 650°, p 6·9°.

Salpetrigsäureanhydrid (LUNGE, Chem. Ber. 12, pag. 357. 1879).

Bei sehr weit auseinander liegenden Temperaturen ist die Dissociation bei einer gleichen Menge zugesetzter Luft die nämliche. Mit Zunahme der letzteren wächst sie ebenfalls.

Salpetersäure (CARIUS, Chem. Ber. 4, pag. 828. 1871; LIEB. Ann. 49, pag. 273. 1873). Für diese hat CARIUS Beobachtungen angestellt.

$2(HNO_3)$ zerfällt in $(NO_2)_2 + H_2O + O$.

t	86	100	130	160	190	220	250	256	260
d	2·05	2·02	1·92	1·79	1·59	1·42	1·29	1·25	1·52
π	9·5	11·8	18·8	29·0	49·3	72·1	93·0	100	100

Mischt man der Salpetersäure das indifferente Gas Luft zu, so wird die bei der Abkühlung frei bleibende Menge Sauerstoff grösser, als wenn dies nicht der Fall ist. Der bei der Dissociation frei werdende Sauerstoff wird nämlich nur zum Theil oder gar nicht bei der Abkühlung wieder zur Salpetersäurebildung verwandt, so dass wir hier also eigentlich keinen ganz einfachen Dissociationsvorgang haben.

Untersalpetersäure, N_2O_4 (L. PLAYFAIR und J. A. WANKLYN, LIEB. Ann. 122, pag. 249. 1862; R. MÜLLER, LIEB. Ann. 122, pag. 15. 1862; ST. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST, C. R. 64, pag. 273. 1867; SALLET, C. R. 69, pag. 488. 1869).

$\Delta(NO_2)_2 = 3{\cdot}18$, $\Delta(NO_2) = 1{\cdot}59$.

Dieser Körper ist wohl am vollständigsten und nach den verschiedensten Richtungen auf seine Dissociation untersucht worden.

Die folgende Tabelle giebt die Zahlen von TROOST u. DEVILLE wieder. Die Werthe π sind von A. NAUMANN (LIEB. Ann. Suppl. 6, pag. 203. 1868) berechnet.

t	d	π	t	d	π	t	d	π
26·7	2·65	20·0	70·0	1·92	65·6	121·5	1·62	96·2
35·4	2·53	25·7	80·6	1·80	76·6	135·0	1·60	98·7
39·8	2·46	29·2	90·0	1·72	84·8	155·0	1·58	—
49·6	2·27	40·0	100·1	1·68	89·2	183·1	1·57	—
60·2	2·08	52·8	111·3	1·65	92·1			

Die Zahlen von MÜLLER weichen von den obigen nur wenig ab.

Schon DELAFONTAINE schloss aus den Beobachtungen von DEVILLE und TROOST, dass die Untersalpetersäure zwei Dampfdichten besitze, von denen die eine die Hälfte der andern ist.

Sehr ausführliche Beobachtungen liegen auch von A. NAUMANN (Chem. Ber. 10, pag. 349. 1877; Beibl. 3, pag. 349) vor. P ist der Druck, bei dem die Beobachtungen angestellt wurden.

t	-6^0	-5^0	-3^0	-1^0	$+1^0$	$+2{\cdot}5^0$	$+4^0$	$+10{\cdot}5$	$+11^0$	$+14{\cdot}5^0$
P	125·5	123	84	153	138	145	172·5	163	190	175
d	3·01	2·98	2·92	2·87	2·84	2·84	2·85	2·73	2·76	2·63
π	5·6	6·7	8·9	10·8	11·9	11·9	16·5	11·6	15·2	20·9

t	$+16^0$	$+16{\cdot}5^0$	$+16{\cdot}8^0$	$+17{\cdot}5^0$	$+18^0$	$+18{\cdot}5^0$	$+20^0$	$+20{\cdot}8^0$	$+21{\cdot}5^0$	$+22{\cdot}5^0$	$+22{\cdot}5^0$
P	128·5	224	172	172	279	136	301	153·5	161	101	136·5
d	2·65	2·57	2·55	2·52	2·71	2·45	2·70	2·46	2·38	2·28	2·35
π	20·0	23·7	24·7	26·2	17·37	29·8	17·8	29·3	33·7	39·0	35·3

Aus diesen Beobachtungen folgt in Uebereinstimmung mit der Theorie, dass mit abnehmendem Druck bei gleicher Temperatur eine Zunahme der Zersetzung eintritt, und zwar ist der Einfluss der Druckänderung um so grösser, je näher man an die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung kommt. Bei gleichen Drucken nehmen die auf gleiche Temperaturerhöhungen bezogenen Zunahmen der Zersetzungstemperaturen mit steigender Temperatur zu.

L. TROOST (C. R. 86, pag. 332 u. 1395. 1878) fand bei sehr niedrigem Druck und der Temperatur von 27⁰

$$p = 35 \text{ Millim.}, \qquad 16 \text{ Millim.},$$
$$d = 1{\cdot}6 \qquad 1{\cdot}59$$

E. u. L. NATANSON (WIED. Ann. 24, pag. 454. 1885) haben bei verschiedenen Temperaturen und Drucken das Verhältnisss der specifischen Wärmen bei constantem Druck und Volumen bestimmt. Dasselbe nimmt mit steigender Dichte ab, ein Beweis dafür, dass wir es bei der Untersalpetersäure wirklich mit Dissociationen und nicht blos mit Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz zu thun haben, wie manche französische Chemiker wollen.

HORSTMANN (Chem. Ber. 1, pag. 210. 1868) leitet für die von ihm definirte Temperatur T_0 und für h ab (conf. pag. 377)

$$T_0 = 58^0, \qquad h = 0{\cdot}0209.$$

Wurden zu x Vol. NO_4 y Vol. Stickstoff zugesetzt, so fanden sich bei den Temperaturen t folgende Dampfdichten (PLAYFAIR u. WANKLYN, Trans. Edinb. Roy. Soc. 22, pag. 464. 1861):

t	y	x	d
97·5	159·5	104·5	1·783
24·5	244·4	180·9	2·520
11·3	349·4	92·65	2·645
4·2	249·15	60·23	2·588

Die Zahlen sind alle grösser, als sie NO_2 entsprechen.

Auch in der flüssigen Untersalpetersäure sind die Moleküle zum Theil dissociirt. Bei gewöhnlichen Temperaturen zeigt dieselbe nämlich eine braunrothe Farbe, wie der dissociirte Dampf, während sie bei niedrigeren Temperaturen farblos wird und zu farblosen Krystallen erstarrt.

Cyangas (V. MEYER u. H. GOLDSCHMIDT, Chem. Ber. 15, pag. 1161. 1882; Beibl. 6, pag. 609).

Dieses zeigt bei 800⁰ keine Dissociation. Bei 1200⁰ findet aber eine solche unter Stickstoffentwicklung statt.

Ammoniak (CRAFTS, C. R. 90, pag. 309. 1880; Beibl. 4, pag. 308).

Das Ammoniak ist bei 1300⁰ in N und H zerfallen.

DEVILLE (C. R. 60, pag. 324. 1865) konnte beim Hindurchleiten von Stickstoff und Wasserstoff durch seinen Apparat Ammoniak darstellen.

Nach RAMSAY und YOUNG (Chem. News 48, pag. 301. 1883; Beibl. 8, pag. 265) fängt die Zersetzung von Ammoniak etwas unterhalb 500⁰ an. In Berührung mit Glas ist die Anfangstemperatur der Zersetzung höher. Beim Durchleiten durch erhitzte Röhren hängt der Betrag der Zersetzung von der Geschwindigkeit des Durchleitens und der Natur der Oberfläche ab. Beim Durchgang durch Röhren, die auf ca. 780⁰ erhitzt waren, war bei Eisen die Zersetzung vollständig, bei Glas waren bis 76§ zersetzt, bei Kupfer nur 2§.

Salmiak. $\Delta = 1{\cdot}86$.

Derselbe zerfällt in $NH_3 + HCl$ (PEBAL, LIEB. Ann. 123, pag. 199. 1862).

Die Dampfdichte ist nach DEVILLE und TROOST (LIEB. Ann. 127, pag. 279. 1863; C. R. 56, pag. 891. 1863) gleich der mittleren von $NH_3 + HCl$. Sie war bei

$t = 350^0$, $d = 1·01$,
$t = 104^0$, $d = 1·00$,

Dass der Salmiak im gasförmigen Zustande dissociirt ist, kann man nachweisen, indem man die oben, pag. 384, beschriebene Methode der Diffusion durch einen Asbestpfropfen verwendet und durch die beiden Hälften des Rohres einen Strom eines indifferenten Gases leitet. Der durch den Asbestpropfen gegangene Theil des Salmiakdampfes reagirt auf angefeuchtetes Lakmuspapier alkalisch, der andere sauer. Noch einfacher lässt sich die Erscheinung zeigen, wenn man in der Mitte eines schräg gehaltenen Rohres Salmiak erwärmt. Rothes Lakmuspapier in dem oberen Theile des Rohres wird blau, blaues in dem unteren Theile roth (BOETTINGER, Chem. Ber. 12, pag. 2004. 1879; Beibl. 3, pag. 414).

Um dem Einwande (DEVILLE, LIEB. Ann. 127, pag. 113. 1863; dazu in einer Anmerkung KOPP u. WANKLYN u. ROBINSON, C. R. 56, pag. 1237. 1863) zu begegnen, dass etwa von der porösen Wand Zersetzungen des Salmiaks hervorgerufen werden, hat C. v. THAN (LIEB. Ann. 131, pag. 128. 1864) dieselbe aus Salmiak selbst hergestellt.

Da ferner bei 350^0 beim Zusammenbringen von NH_3 und HCl nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung (MARIGNAC, LIEB. Ann. 149, pag. 354. 1869) eintritt, so kann nur ein kleiner Antheil Salmiak bei dieser Temperatur unzersetzt vorhanden sein, umsomehr, als die Verbindungswärme von HCl und NH_3 sehr gross ist.

Für den Gang der Dissociation hat HORSTMANN (Chem. Ber. 2, pag. 137. 1869) gefunden:

$t =$	222^0,	260^0,	300^0,	340^0,
$p =$	13·7,	68·7,	259·5,	778·1.

Andere Verbindungen von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure.

$HCl + 4NH_3$. Für diese hat L. TROOST (C. R. 88, pag. 578. 1879; Beibl. 3, pag. 488) folgende Resultate erhalten:

t	$-36·0^0$	$-27·0^0$	$-20·0^0$	$-16·0^0$	$-10·8^0$	$0·0^0$	$+3·0^0$	$+5·0^0$	$+6·0^0$	$+7·0^0$	$+8·0^0$
p	140	180	310	395	555	1035	1255	1415	1480	1660	1800

$HCl + 7NH_3$.

t	$-36·0^0$	$-33·0^0$	$-31·1^0$	$-28·6^0$	$-27·0^0$	$-25·0^0$	$-23·0^0$	$-21·0^0$
p	580	665	750	835	895	980	1060	1130.

Bromammonium (DEVILLE u. TROOST, C. R. 56, pag. 891. 1863; LIEB. Ann. 127, pag. 279. 1863). $\Delta = 3·40$.

NH_4Br zerfällt in $NH_3 + HBr$.

Die Dichte ergab sich

$t = 440$, $d = 2·67$, $t = 860$, $d = 1·71$.

Bei 860^0 dürfte auch ein kleinerer Bruchtheil des NH_3 dissociirt sein.

Jodammonium (DEVILLE u. TROOST, C. R. 56, pag. 891. 1863; LIEB. Ann. 127, pag. 279. 1863). $\Delta = 5·00$.

NH_4J zerfällt in $NH_3 + HJ$.

$t = 440$, $d = 2·59$, $t = 860$, $d = 2·78$.

Bei 860^0 dürfte auch ein kleinerer Bruchtheil des NH_3 dissociirt sein.

Cyanammonium.

Dieses zerfällt nach $NH_4Cy = NH_3 + HCy$.

PEBAL (LIEB. Ann. 123, pag. 199. 1862) fand ein vollkommnes Zerfallen beim Verdampfen.

Ferner ergab sich nach DEVILLE und TROOST (LIEB. Ann. 127, pag. 279. 1863; C. R. 56, pag. 891. 1863) $t = 100^0$, $d = 0·79$.

ISAMBERT (C. R. 94, pag. 958 bis 961. 1882; Beibl. 6, pag. 423) fand folgende Werthe für Dissociationsspannung:

t	7·4	9·3	10·2	11·2	12·2	14·4	15·7	17·0
p	176·7	200·0	214·0	234·0	246·2	266·3	300·9	322·4.

Ammoniumsulfid (DEVILLE u. TROOST, LIEB. Ann. 127, pag. 279. 1863; C. R. 56, pag. 891. 1863).

$(NH_4)_2S$ zerfällt bei gelindem Erwärmen in $2NH_3 + H_2S$, nach DEVILLE u. TROOST ist bei $T = 99·5$, $d = 1·26$, wäre es ganz zerfallen, so müsste $d = 0·76$ sein.

Ammoniumsulfhydrat (von ISAMBERT [C. R. 92, pag. 919. 1881; Beibl. 5, pag. 557; C. R. 95, pag. 1355. 1882; Beibl. 7, pag. 150] als Ammoniumbisulfhydrat bezeichnet). $\Delta = 1·76$.

Dieser Körper zerfällt in NH_3 und H_2S.

DEVILLE und TROOST (C. R. 56, pag. 895. 1863) fanden bei $t = 56·7$, $d = 0·89$, so dass bei 56·7 eine vollkommene Dissociation vorhanden wäre.

Genauere Bestimmungen über den Gang der Dissociation rühren von ISAMBERT her.

t	4·2	7·9	12·0	22·0	30·9	32·6	35·6	44·4
p	132	159	212	410	696	772	919	1560.

Von ISAMBERT (C. R. 94, pag. 938. 1882; Beibl. 3, pag. 700) liegen auch Versuche über die Spannungen vor, die eintreten, wenn man zu dem Dampf des Ammoniumsulfhydrates Ammoniak oder Schwefelwasserstoff setzt; die dabei gewonnenen Resultate sind von HORSTMANN mit der Theorie verglichen worden und findet sich diese bestätigt.

Ammoniumtellurhydrat (BINEAU, Ann. Chim. Phys. [1] 68, pag. 438. 1838).

Ist im Gaszustande vollkommen dissociirt.

Carbaminsaures Ammoniak.

$CN_2H_6O_2$ zerfällt in $2NH_3 + CO_2$.

Für den genauen Gang der Dissociation fand A. NAUMANN in einem HOFMANN'schen resp. GAY-LUSSAC'schen Dampfdichteapparat

t	—15	—10	—5	0	2	4	6	8	10	12	14
p	2·6	4·8	7·5	12·4	15·7	19	22	25·7	29·8	34	39
t	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	
p	46·5	53·7	62·4	72	84·8	97·5	110	124	143	166	
t	36	38	40	42	44	46	48	50	55	60	
p	191	219	248	278	316	354	402	470	600	770.	

In derselben Weise wie NAUMANN fand G. ERCKMANN (Chem. Ber. 18, pag. 1154. 1885) bei 47·25° $p = 36$ Millim., $t = 54·75°$, $p = 562·8$ Millim., $t = 56·5$, $p = 632·2$ Millim.

ISAMBERT (C. R. 93, pag. 731. 1882; LIEB. Ann. 160, pag. 1. 1871; Beibl. 6, pag. 152; C. R. 96, pag. 340. 1883; Beibl. 17, pag. 215) fand, als er Kohlensäure und Ammoniak in passenden Verhältnissen zusammenbrachte und den Enddruck bestimmte:

t	37·8	46·9	49·6	53·0	55·6	59·5	60·4	65·1	67·6
p	252	435	500	601	684	871	928	1206	1572.

Die Zahlen von ERCKMANN und NAUMANN stimmen gut überein, die von ISAMBERT sind dagegen weit grösser. Dies dürfte nach A. NAUMANN (Chem. Ber. 18, pag. 1157. 1885) daher rühren, dass ISAMBERT nicht bis zur Erreichung des Grenzzustandes gewartet hat.

Ammoniumnitrat-Ammoniak.

Nach DIVERS verbindet sich Ammoniumnitrat mit Ammoniak. L. TROOST (C. R. 94, pag. 791. 1882) hat die Tension der einen dabei auftretenden Verbindung

$$NO_3NH_4 + \tfrac{3}{2}NH_3$$

bestimmt und gefunden

t	—30°	—26	—18	—10	0	10·1	14	18·4	20·8	25
p	90	115	170	350	365	525	600	715	765	930.

Die Menge x des mit 100 Grm. NH_4NO_3 sich verbindenden Ammoniaks bei einem Drucke von 745 Millim. findet RAOULT (C. R. 94, pag. 1117. 1882) zu

t	0	6	12	18	24	30
x	48·1	42·0	32·8	32·0	28·0	18·0.

Hiernach enthält die Lösung eine feste Verbindung, welche 32 Grm. NH_3 auf 100 Grm. NH_4NO_3 enthält und diese hat eben die von TROOST angegebene Zusammensetzung.

Phosphorchlorid. 1) WANKLYN u. ROBINSON, LIEB. Ann. 127, pag. 110. 1863. 2) CAHOURS, LIEB. Ann. 141, pag. 42. 1867. 3) H. DEVILLE, C. R. 62, pag. 1157. 1866. 4) A. NAUMANN, LIEB. Ann. Suppl. 5, pag. 349. 1867. 5) TROOST u. HAUTEFEUILLE, C. R. 83, pag. 975. 1876. $\Delta = 7·217$.

PCl_5 (1) zerfällt in $PCl_3 + Cl_2$ und siedet bei 160—165°.

Die Dissociation lässt sich schon an der gelbgrünen Farbe des Gases bei höherer Temperatur (3) erkennen, während bei niedrigerer dasselbe farblos ist.

Ferner geht bei der Diffusion des Gases in Kohlensäure in die letztere Chlor im Ueberschuss.

Den Gang der Dissociation unter dem Druck der Atmosphäre geben die folgenden Zahlen nach CAHOURS (2) wieder, sie beginnt darnach bei 160° und ist bei 300° beendet.

t	182	190	200	230	250	274	288	289	300	327	336
d	5·078	4·987	4·851	4·302	3·991	3·840	3·67	3·69	3·654	3·656	3·656
π (4)	41·7	44·3	48·5	67·4	80	87·5	96·2	—	97·3	—	—

HORSTMANN hat die Werthe von h und T_0 (s. pag. 384) folgendermaassen bestimmt:

$$h = 0·011, \quad T_0 = 198^0.$$

Es liegen noch folgende Bestimmungen vor:

P 222·1—253·7

t (5)	144·7	148·6	150·1	154·7	167·6	175·8	178·2
d	6·14	5·96	5·89	5·62	5·41	5·23	5·15.

WURTZ (C. R. 76, pag. 603. 1873) hatte bei 145° 6·33—6·70 gefunden, als er das Perchlorid im Perchlorür verdampfte, also grössere Werthe als die oben angegebenen. Diese Werthe dürften hier nicht auf Abweichungen von den Gasgesetzen, sondern in der durch den Zusatz des einen Zersetzungsproduktes verhinderten Dissociation beruhen.

Die Angaben über den Phosphorchloriddampf gehen indess noch weit auseinander.

L. PLAYFAIR u. J. A. WANKLYN (Proc. Edinb. Roy. Soc. 4, pag. 395. 1861) haben zuerst die Dampfdichten bestimmt, indem sie den zu untersuchenden Dampf mit einem inerten Gas mischten, ebenso ist später WURTZ (C. R. 76, pag. 602. 1873) verfahren.

Phosphorbromid.

PBr_5 zerfällt in $PBr_3 + Br_2$.

Brom-Phosphorchlorid (WICHELHAUS, LIEB. Ann. Suppl. 6, pag. 277. 1868; MICHAELIS, Ber. 5, pag. 10).

Ebenso wie Jodtrichlorid erfahren auch PCl_3Br_2 und PCl_3Br_4 beim Schmelzen eine Dissociation. Sie theilen sich in zwei flüssige Schichten, bestehend aus Phosphorchlorid und aus Brom.

Phosphorsulfochlorid (CHEVRIER, C. R. 68, pag. 1174. 1869).

Zerfällt beim Leiten durch eine rothglühende Porzellanröhre zum Theil, indem Schwefel sich ausscheidet.

Phosphoniumchlorid, PH_4Cl. $\Delta = 70·3$ (BINEAU, Ann. Chim. Phys. [2] 68, pag. 416. 1838).

$$t = 80^0, \quad d = 35·38.$$

Der Körper ist also vollkommen dissociirt.

Phosphoniumbromid, PH_4Br. $\Delta = 114·6$ (BINEAU, Ann. Chim. Phys. [2] 68, pag. 416. 1838).

$$t = 52^0, \quad d = 35·1.$$

Der Körper ist also bei dieser Temperatur vollkommen dissociirt.

Den Verlauf der Dissociation hat ISAMBERT (C. R. 96, pag. 643. 1883; Beibl. 7, pag. 421) verfolgt.

$t =$	7·6	10·0	12·5	14·3	19·8
$p =$	118·6	148·6	176·3	188·2	266·8.

ISAMBERT hat ausserdem noch das Verhalten von PH_4Br untersucht, wenn er sich in Gegenwart eines Ueberschusses von HBr resp. PH_3 befindet.

Phosphoniumjodid, PH_4J. $\Delta = 161·4$ (BINEAU, Ann. Chim. Phys. (2) 68, pag. 416. 1838).

$$t = 91^0, \quad d = 80·33.$$

Der Körper ist also bei dieser Temperatur vollständig dissociirt.

Antimonchlorid, $SbCl_5$, zerfällt in $SbCl_3 + Cl_2$.

Bei niederen Drucken p und den Temperaturen t ist die Dissociation (WURTZ, C. R. 76, pag. 601. 1873) klein, wie die folgenden Zahlen zeigen.

t	145	145	145	137	137	137	137	137	129	129	129
p	311	307	391	148	243	234	281	269	170	165	191
d	6·70	6·33	6·55	6·47	6·46	6·42	6·48	6·54	6·63	6·31	6·18

Siliciumsesquichlorür, Si_2Cl_6 (L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 7, pag. 452. 1876; C. R. 73, pag. 443. 1871).

Dieses zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten. Bei 350° ist seine Dissociationsspannung fast Null und wächst dann schnell bis 800°, wo die Zersetzung fast vollendet ist. Erhitzt man aber schnell bis 1000°, so nimmt mit steigender Temperatur die Spannung wieder ab und der Körper wird wieder stabil. Es beruht dies darauf, dass bei hohen Temperaturen sich das am Si_2Cl_6 abscheidende Si wieder mit den Zersetzungsprodukten der ersten Verbindung verbindet.

Kalium- und Natrium-Wasserstoff (TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 2, pag. 273. 1874).

Leitet man Wasserstoff über Natrium oder Kalium, so wird derselbe absorbirt und es bilden sich die Verbindungen Na_2H und K_2H, deren Dissociationsspannungen p für die Temperaturen t die Tabelle enthält:

	t	330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430
p	Na_2H	28	40	57	75	100	150	284	447	598	752	910
	K_2H	45	58	72	98	122	200	363	548	736	916	1100

Die gebildeten Verbindungen lösen noch weiteren Wasserstoff.

Lithium und Thallium absorbiren Wasserstoff, ohne indess Verbindungen mit denselben einzugehen, Palladium bildet dagegen eine weiter unten besprochene Verbindung.

Magnesiumwasserstoff (G. D. LIVEING und J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. Lond. 32, pag. 189. 1881; Beibl. 6, pag. 98).

Nach den Untersuchungen von G. D. LIVEING und J. DEWAR scheint ein gasförmiger Magnesiumwasserstoff zu existiren, wenigstens zeigt Magnesium in Wasserstoff durch den elektrischen Funken verdampft im Spectrum ganz eigenthümliche, den Kohlenwasserstoffbanden analoge Banden. Mit steigender Temperatur scheint der Magnesiumwasserstoff zu zerfallen, ein Zerfallen, das durch einen höheren Druck z. Th. compensirt werden kann, wenigstens zeigen sich trotz der höheren Temperatur bei der Entladung durch comprimirten Wasserstoff die Banden deutlicher, ja erscheinen z. Th. erst dann.

Natriumcarbonat.

Verliert beim Schmelzen etwas CO_2 offenbar in Folge einer Dissociation.

Kaliumbicarbonat und Natriumbicarbonat (GAUTIER, C. R. 83, pag. 275. 1876).

Diese beiden Salze dissociiren sich im Vacuum zwischen 25 und 30° nur spurenweise. Bei 100° dagegen vollkommen.

Bei Gegenwart von Wasser geht die Dissociation schneller vor sich.

Calciumcarbonat.

Das Calciumcarbonat zeigt eine begrenzte Dissociation.

$$t = 440, \quad p = 0, \quad t = 860, \quad p = 85, \quad t = 1040, \quad p = 510-520.$$

Bei langsamem Abkühlen (DEBRAY, C. R. 64, pag. 603. 1867) absorbirt der freigewordene Aetzkalk die ganze abgegebene Kohlensäuremenge. Bei schneller Abkühlung ist dies nicht der Fall. Die Verbindungstemperatur liegt nämlich erst bei Rothglühhitze.

Sir HALL will nachgewiesen haben, dass bei 51 Atm. Calciumcarbonat ohne Entwicklung von Kohlensäure geschmolzen werden kann.

Bariumcarbonat (ISAMBERT, C. R. 86, pag. 332. 1878; Beibl. 2, pag. 214).

Dieses zeigt folgende Dissociationsspannung:

$$t = \text{ca. } 1100, \qquad p = \text{ca. } 20 \text{ Millim.}$$

Magnesiumcarbonat (H. DEBRAY, Dictionnaire de Chimie von WURTZ unter Dissociation am Ende).

Bei diesem Körper scheint der Druck ohne Einfluss auf die Dissociationsspannung zu sein, wenigstens konnte derselbe bis 360° erhitzt werden, so dass der Druck der Kohlensäure bis zu 6 Atm. gestiegen war, ohne dass doch die Zersetzung aufgehört hätte.

Magnesiumhydrat (H. DEBRAY, C. R. 86, pag. 513. 1878).

Dieses zeigt eine begrenzte oder unbegrenzte Dissociation, je nach der Temperatur, auf die man dasselbe erhitzt. Es rührt dies daher, weil stark geglühte Magnesia in einen allotropen Zustand übergeht, in dem sie kein Wasser mehr aufzunehmen vermag.

Mangancarbonat (JOULIN, Ann. Chim. Phys. [4] 30, pag. 276. 1873).

Nach Versuchen von JOULIN ist das Verhalten des Mangancarbonates ein sehr complicirtes, indem dasselbe bei längerem Erhitzen in eine stabilere allotrope Modification sich umwandelt. Bei einem ersten Erhitzen auf 100° betrug z. B. die Spannkraft 315 Millim., nach einem Erhitzen auf 200°, Abkühlenlassen und wieder Erhitzen auf 100° betrug dieselbe nur noch 139 Millim.; ein drittes Erhitzen lieferte wieder 148 Millim. Erhitzt man auf eine Temperatur von 100—200° längere Zeit, so steigt zunächst die Spannkraft und nimmt dann wieder ab, wohl auch, weil sich eine stabilere Verbindung bildet.

Verbindungen von Ferrosalzen mit Stickoxyd.

Die von PELIGOT (Ann. Chim. Phys. 54, pag. 1718) gewonnenen Verbindungen, die J. GAY (C. R. 89, pag. 410. 1879; Beibl. 3, pag. 182) genauer studirt hat, und die je nach der Temperatur ihrer Bildung t folgende Formeln besitzen, bei $t = 8°$ $3(FeSO_4) + 2NO$, bei $t = 25°$ $4(FeSO_4) + 2NO$, bei etwas höherer Temperatur $5(FeSO_4) + 2NO$ haben alle eine recht grosse, bisher freilich noch nicht näher bestimmte Dissociationsspannung. Daher kann sowohl durch Hindurchleiten von Wasserstoff als auch durch Evacuation alles Stickoxyd aus ihnen entfernt werden. Das Verhalten dieser Verbindungen ist in einer soeben erschienenen grösseren Arbeit von J. GAY (Ann. Chim. Phys. [6] 5, pag. 145) eingehend dargestellt worden.

Bleisesquioxyd (DEBRAY, C. R. 86, pag. 513. 1878) erfährt wie das Calciumcarbonat eine begrenzte Zersetzung in einem geschlossenen Raume, welche aufhört, sobald der Druck der frei werdenden Gase eine bestimmte Grenze übersteigt.

Bleicarbonat (H. DEBRAY, Dictionnaire de Chimie unter Dissociation am Ende) verhält sich gerade wie Magnesiumcarbonat (s. d.).

Thallocarbonat schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abgabe von CO_2.

Eisenchlorür (V. MEYER, Chem. Ber. 17, pag. 1335. 1884; Beibl. 8, pag. 616).

Die Dampfdichte ergab sich bei Gelbglühhitze zu 6·67 und 6·38. Dieser Werth liegt zwischen den Werthen 4·39 und 8·78, die $FeCl_2$ und Fe_2Cl_4 entsprechen. Bei niedrigeren Temperaturen würde das Eisenchlorür die Zusammensetzung Fe_2Cl_4 haben und allmählich in $FeCl_2$ zerfallen.

Zinnchlorür.

Für diesen Körper fanden V. MEYER u. H. ZÜBLIN (Chem. Ber. 13, pag. 811. 1880).

t	d
697	12·85—13·08
880	6·67
970	6·23.

Da $\Delta(Sn_2Cl_4) = 13·06$, $\Delta(SnCl_2) = 6·53$ ist, so zerfällt der Zinnchlorürdampf, Sn_2Cl_4, bei höheren Temperaturen in $2SnCl_2$. Eine weitere Zersetzung tritt jedenfalls erst bei höheren Temperaturen ein, denn bei 970° war noch kein freies Chlor nachzuweisen.

Berylliumchlorid (L. F. NILSON und O. PETTERSON, Chem. Ber. 17, pag. 987. 1884; Beibl. 8, pag. 414. 1884).

Für die Dampfdichten des Berylliumchlorids fand sich:

t	490°	520°	589°	597°	604°	686°	720°	745°	812°
d	6·7 (?)	4·174	3·067	3·031	3·090	2·853	2·926	2·753	2·793

Danach hätte das Beryllium bei niedrigeren Temperaturen die Formel Be_2Cl_4 und zerfällt allmählich analog dem Zinnchlorür in $2BeCl_2$.

Kupferchlorür-Kohlenoxyd (BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [3] 46, pag. 488).

Diese Verbindung, gebildet bei der Absorption von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür, dissociirt sich leicht gegen 100°.

Galliumperchlorür, Ga_2Cl_6 (LECOQ DE BOISBAUDRAN, C. R. 93, pag. 329. 1881; Beibl. 5, pag. 760). $\Delta = 12·2$.

Es fand sich

t	247	273	357	447
d	13·4	11·9	10·0	7·3

Unter 273° ist also die Dampfdichte grösser als die theoretische, bei höheren Temperaturen tritt eine Dissociation ein.

Iridiumoxyd (H. St. Claire-Deville u. H. Debray, C. R. 87, pag. 441—445; Beibl. 2, pag. 639).

Es ergaben sich folgende zusammengehörige Werthe von t und p:

t	823	1003·2	1112·6	1139·0
p	5	203·27	710·69	745·0

Palladiumwasserstoff, Pa_2H (L. Troost und P. Hautefeuille, C. R. 78, pag. 686. 1874; Pogg. Ann. 153, pag. 144. 1874).

Man erhält diese Verbindung dadurch, dass man Palladiumblech als negative Elektrode bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure benutzt, oder dass man das Metall in Wasserstoff erwärmt. Es findet sich

t	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170
p	10	16	25	36	50	65	106	160	232	336	467	624	812	1104	1475	1840

Oberhalb von 140° steigt die Spannung sehr schnell mit der Temperatur. Die Werthe für p sind dieselben, in welcher Weise man auch das Palladium mit Wassertoff beladet.

Goldchlorid (Debray, C. R. 69, pag. 984. 1869).

Dieses dissociirt sich gegen 200° in Chlorür und Chlor, ersteres wieder in Gold und Chlor.

Dass wir es hier mit einer wirklichen Dissociation zu thun haben, zeigt dass wenn man etwa bei 300° einen Chlorstrom über Gold leitet, dieses sich in Goldchlorid umwandelt. Die Dissociationsspannung muss also unter 760 Millim. liegen.

Quecksilberoxyd.

Die Zersetzung des Oxyds (Myers, Chem. Ber. 5, pag. 11. 1872) lässt sich an den beim Erhitzen des Oxydes sich an den Wänden condensirenden Quecksilbertropfen erkennen, die Wiedervereinigung ist weit schwerer zu verfolgen, eben weil sich das Quecksilber an den kalten Stellen verdichtet und so der Einwirkung des Sauerstoffs entzogen wird. Deshalb sind die von Myers angegebenne Werthe (H. Debray, C. R. 77, pag. 123. 1873) für die Dampfspannungen nicht maassgebend. Jedenfalls verbinden sich bei ca. 440° nach Debray Sauerstoff und Quecksilber in zugeschmolzenen Röhren.

Quecksilbersulfid (E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 29, pag. 225. 1833).

$$d = \text{ca. } 6{\cdot}0, \qquad \Delta = 8{\cdot}0.$$

Danach hätte eine theilweise Dissociation stattgefunden.

Silbercarbonat (Joulin, Ann. Chim. Phys. [4] 30, pag. 276. 1873).

Mit steigender Temperatur wächst die Dissociationsspannung, doch lassen sich keine sicheren Resultate finden, von 200° an steigt die Spannung schnell.

Verliert bei 225° alle Kohlensäure.

Quecksilberchlorür und Quecksilberjodür (E. Erlenmeyer, Lieb. Ann. 131, pag. 124. 1864).

Sie zersetzen sich nach

$$2\,HgCl = HgCl_2 + Hg \quad \text{und} \quad 2\,HgJ = HgJ_2 + Hg.$$

Die Dampfdichte erscheint als die normale, indem die Zahl der Moleküle ungeändert bleibt, trotzdem dass eine Umsetzung eintritt. Diese lässt sich leicht aus den an den kalten Wänden abgesetzten Quecksilberkügelchen erkennen. Besonders zeigt sich dies (Debray, C. R. 83, pag. 330. 1876), wenn man in ein Rohr, in dem Calomel auf 440° erhitzt wird, ein vergoldetes Silberrohr bringt, durch welches ein kalter Wasserstrom fliesst.

Quecksilberchlorid-Chlorammonium, $\Delta = 6{\cdot}50$ (St. Claire-Deville und Troost, C. R. 56, pag. 895. 1863; Lieb. Ann. 127, pag. 279. 1863).

$$t = 448, \qquad d = 3{\cdot}50,$$

Dasselbe zerfällt also in seine Bestandtheile.

Quecksilberjodid (St. Claire-Deville, C. R. 62, pag. 1160. 1866).

Dieser Körper wird, im Dampfzustande erhitzt, bei einer bestimmten Temperatur plötzlich violett; indess ist die Färbung dabei weit weniger intensiv, als wenn man bei der betreffenden Temperatur Jod und Luft in gleichen Volumen mengt, ein Zeichen, dass das HgJ_2 sich nur dissociirt, aber zunächst sich nicht ganz zersetzt.

L. TROOST (C. R. 98, pag. 807. 1884; Beibl. 8, pag. 616) fand bei zwei Versuchen bei $t = 665$, $P = 750$ Millim., p zu 145 und 151·9, demnach waren 0·194 resp. 0·203 des Salzes dissociirt.

Quecksilberjodid-Jodammonium, $(NH_4J)HgJ_2$. $\Delta = 20·6$ (ST. CLAIRE-DEVILLE, C. R. 63, pag. 20. 1866). Für dieses fand sich

$t = 44°$, $d = 6·38$, $t = 350°$, $d = 6·49$.

Es ist also vollkommen in NH_3, HJ und HgJ_2 dissociirt.

Verbindungen von Ammoniak mit Metallsalzen.

Cadmiumsulfat-Ammoniak, $CdSO_4 + 6NH_3$ (ISAMBERT, C. R. 70, pag. 456—457. 1870).

t	48·5°	51·5	100
p	368	436	1366.

Es bleibt ein Körper $CdSO_4 + 2H_3N$ übrig.

Dieser Körper, wie alle analogen, absorbirt ausser dem verbundenen noch in der gewöhnlichen Weise Ammoniak.

Verbindung von Haloidsalzen mit Ammoniak.

Die Zahlen in den folgenden Ammoniakverbindungen sind nach den Curven von ISAMBERT (Ann. Ecol. Norm. 5, pag. 129. 1868) abgeleitet worden, Curven, welche die aus verschiedenen Reihen erhaltenen Beobachtungen wiedergeben. Die Temperaturen sind bis auf $\frac{1}{3}°$ genau interpolirt, eine Annäherung, welche vollkommen der erreichten Genauigkeit genügt. Die Zahlen über 1500 Millim. sind direkt den Messungen entnommen, ebenso diejenigen für $2AgJ \cdot NH_3$ und $ZnCl_2 2NH_3$.

Die Drucke bei 1500 Millim. sind für alle Verbindungen gemeinsam angegeben, die Drucke über 1500, für die eine Interpolation nicht wohl mehr ausführbar war, sind bei jeder Verbindung einzeln aufgeführt.

Es sind stets die gleichen Spannungen zukommenden Drucke aufgesucht.

	p	300	500	700	900	1100	1300	1500	1713	2414	4132	4880
$AgCl 3NH_3$	t	0·3	12·9	18·8	22·6	25·3	27·9	31·0	34·2	48·5	51·5	57·0
	p								1916			
$CaCl_2 8NH_3$	t	15·2	24·3	30·4	35·3	39·4	42·5	45·0	53·5			
$CaCl_2 4NH_3$	t	25·5	33·8	39·9	45·0	49·9	54·1	57·5				
	p								1672			
$ZnCl_2 6NH_3$	t	39·9	49·8	57·1	62·6	67·4	71·7	75·0	77·5			
	p								1738	1813	2013	4880
$2AgCl 3NH_3$	t	48·6	58·0	65·7	71·1	76·0	79·4	82·3	85·2	86·1	88·5	103·0
	p								1750			
$ZnCl_2 4NH_3$	t	68·2	79·7	87·6	94·3	100·0	104·6	108·2	112·5			
$MgCl_2 6NH_3$	t	121·2	130·0	137·7	144·3	150·1	154·7	158·9				
	p								1706			
$CaJ_2 6NH_3$	t	135·8	147·9	157·7	165·6	172·3	177·3	182·0	185·5			
Hg_2ClNH_3	t	163·5	175·9	185·9	194·6	202·7	210·0	216·7				
$2AgJNH_3 \cdot$	p	29·0	79·0	102·0	178·0	222·0	327·0	460·0				
	t	20·0	34·0	45·0	53·0	60·5	70·0	76·9				
$ZnCl_2 2NH_3 \cdot$	p	131·0	572·0	1021								
	t	225·0	353·0	297·0								

Die folgenden Zahlen (HORSTMANN, Chem. Ber. 9, pag. 756. 1876) zeigen den Gang der Dissociationsspannung bei $AgCl \cdot 3NH_3$ und $2AgCl 3NH_3$ bei niedrigeren Temperaturen für die Verbindungen

	t	6	7	8	9	10	11	12	13
$AgCl, 3NH_3$	p			432	446	465	491	520	551
$2AgCl, 3NH_3$	p	22·0	23·4	24·9	26·5	28·2	30·0	31·9	33·9
	t	14	15	16	17	18	19	20	21
$AgCl, 3NH_3$	p	584	618	653	688	723	758	793	829
$2AgCl, 3NH_3$	p	36·0	38·3	40·9	43·7	46·6	49·6	52·6	55·6.

$AgCN \cdot NH_3$ hat bei $t = 100°$, $p = 550$ ca.

Eine Dissociationsspannung (ISAMBERT, C. R. 91, pag. 770. 1880) von 760 Millim. zeigen

die folgenden Körper bei den Temperaturen t. Unter C sind die Wärmeentwicklungen bei der Bildung der betreffenden Verbindungen angegeben:

	t	C
$PdJNH_3 + NH_3$	110°	12·88
$PdJ + NH_3$	235°	17
$PdClNH_3$	210°	15·56
$ZnCl_2 \cdot 2NH_3 + 2NH_3$	89°	23·80
$MgCl_2 \cdot 2NH_3 + 4NH_3$	142°	26·14
$CaCl_2 + 2NH_3$	ca. 180°	28·06.

Mit Zunahme der Bildungswärme nimmt die Dissociationsspannung ab.

Fette Säuren.

Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure zeigen anomale Dampfdichten, ebenso einige ihrer Substitutionsprodukte.

Ameisensäure. $\Delta = 1·59$, Siedep. 101°.

Für die Ameisensäure fand BINEAU (LIEB. Ann. 60, pag. 100. 1846):

t	P	d	t	P	d
99·5°	690 Millim.	2·52	111·5°	690 Millim.	2·25
99·5	557 „	2·34	115·5	640 „	2·16
101·0	693 „	2·44	124·5	640 „	2·04
105·0	691 „	2·35	184·0	750 „	1·68
			316·0	690 „	1·61.

Essigsäure. 1) CAHOURS, C. R. 63, pag. 17. 1865; C. R. 20, pag. 51. 1845. 2) HORSTMANN, LIEB. Ann. 6, pag. 53. 1868. $\Delta = 2·08$, Siedep. 119°.

Für die Essigsäure ergaben sich folgende Resultate. Wir übergehen die weniger genauen Angaben von BINEAU.

Versuchsreihe I (1).				Versuchsreihe II (2).	
t	d	t	d	Temp.	Dichte
125°	3·20	190°	2·30	128·6	3·079
130	3·12	200	2·22	131·3	3·070
140	2·90	219	2·17	134·8	3·108
150	2·75	230	2·09	160·3	2·649
160	2·48	250	2·08	165·0	2·647
171	2·42	300	2·08	181·7	2·419
				233·5	2·195
				254·6	2·135

Von einem zu grossen Werthe (3·20 bei 125°) sinkt demnach die Dampfdichte allmählich bis zu dem normalen Werthe, der bei etwa 250° erreicht wird.

Auch bei 350° ist die Dampfdichte normal, erst bei 440° zeigen sich Spuren einer Zersetzung.

Weitere Bestimmungen bei niederen Drucken rühren von HORSTMANN (Chem. Ber. 11, pag. 1287. 1878; Beibl. 2, pag. 416; Chem. Ber. 2, pag. 78. 1870) her.

t	P	d	t	P	d
12·4°	13·5 Millim.	1·89	29·0°	27·9 Millim.	2·45
14·7	15·1 „	1·78	33·3	33·4 „	2·58
15·3	15·3 „	1·95	36·6	38·5 „	2·67
17·4	16·8 „	2·09	41·4	46·6 „	2·62
20·0	18·9 „	2·13	48·7	63·0 „	2·98
21·5	20·4 „	2·24	59·9	97·0 „	3·12
23·8	22·4 „	2·23	63·1	110·0 „	3·19
26·4	25·1 „	2·31			

Die Versuche zeigen, dass mit abnehmendem Drucke, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, auch die Dampfdichte normal wird.

Die Dampfdichten unter Zusatz von Wasserstoff haben PLAYFAIR und WANKLYN (Transactions of the Roy. Soc. of Edinb., Bd. 22, pag. 455. 1861) untersucht.

	t	d
2 Vol. H_2 gemischt mit 1 Vol. Essigsäure	186°	1·936
	163	2·017
	132	2·293
	116·5	2·371

	t	d
ca. 1 Vol. H_2 gemischt mit ca. 1 Vol. Essigsäure	212·5°	2·055
	194	2·060
	182	2·108
	166·5	2·350
	130·5	2·426
	119	2·623

Ferner fanden PLAYFAIR u. WANKLYN, l. l., pag. 456. 1861, wenn x das Volumen Wasserstoff, das auf y Volumen Essigsäuredampf kommt, bedeutet,

t	x	d
95·5°	5	2·594
86·5	2·5	3·172
79·9	8	3·340
62·5	16	3·950

Diese Zahlen zeigen, dass selbst bei einer grossen Verdünnung mit Wasserstoff die Dampfdichten doch fast den Werth 4·1 erreichen.

Essigsäureanhydrid. Für dieses fand CAHOURS (C. R. 56, pag. 900. 1863; Ann. Pharm. 1863, pag. 128, 70).

$\Delta = 3·53$. Siedep. 137·5°.

t	152°	172	185	228	242	255
d	3·67	3·58	3·656	3·53	3·49	3·49.

Monochloressigsäure. Die Bestimmungen rühren von CAHOURS l. l. her.

$\Delta = 3·28$. Siedep. 188°.

t	203°	208	222	240	261	270
d	3·810	3·762	3·559	3·445	3·366	3·283.

Thiacetessigsäure. Die Bestimmungen rühren von CAHOURS l. l. her.

$\Delta = 2·63$. Siedepunkt 93°.

t	110°	115	131	138	151
d	2·94	2·89	2·78	2·73	2·86.

Hiernach zeigt bei steigender Temperatur die Dichte der Thiosäure eine weit geringere Abnahme, als die der Essigsäure selbst. (Bei 130° fängt schon eine weitere Zersetzung an.)

Buttersäure. Die Bestimmungen rühren von CAHOURS (C. R. 20, pag. 51. 1845) her.

$\Delta = 3·04$. Siedep. 157°.

t	177°	208	228	249	261	290	310	330
d	3·68	3·44	3·22	3·10	3·07	3·07	3·07	3·07.

Die zuerst von BINEAU, dann von PLAYFAIR und WANKLYN aufgestellte Ansicht, wonach sich die abnorm veränderliche Dampfdichte der Essigsäure und Ameisensäure erklären lasse durch Dissociation einer polymeren Verbindung, soll nach HORSTMANN nicht stichhaltig sein. Derselbe versucht die beobachteten Eigenthümlichkeiten aus der kinetischen Gastheorie abzuleiten. So lange nämlich die Wegstrecken, welche die Gasmoleküle ohne gegenseitige Einwirkung geradlinig zurücklegen, sehr gross sind gegen die gekrümmten Bahnstrecken bei den Zusammenstössen, behalten die Gesetze von MARIOTTE und GAY-LUSSAC ihre Gültigkeit, nicht aber, sobald die geradlinigen Bahnstrecken kürzer werden, und diese Abweichungen können bei gleicher absoluter Dichtigkeit unter verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur verschieden gross, und folglich kann die auf Luft bezogene Dampfdichte unter gleichen Bedingungen ungleich sein. Es bleibt indess nicht ausgeschlossen, dass ausser diesem Moment, das sich indess nicht nur bei der Essigsäure, sondern bei allen anderen Körpern geltend machen müsste, auch noch eine wirkliche Dissociation von Gruppen $(C_2H_4O_2)_n$ in $n(C_2H_4O_2)$ eintritt. Die Annahme, dass zufällig gebildete und durch Cohäsionskräfte zusammengehaltene Molekülgruppen, die bei steigender Temperatur zerfallen, die Anomalien hervorrufen, ist nicht wahrscheinlich, da diese Molekülgruppen sich wohl kaum bis weit über den Siedepunkt erhalten könnten und da daher grössere Abweichungen von den Gasgesetzen innerhalb grosser Temperaturintervalle sich hieraus nicht erklären lassen.

Die Ester der fetten Säuren, besitzen, wie sowohl von CAHOURS, als auch von SCHOOP (WIED. Ann. 12, pag. 550. 1881) nachgewiesen worden ist, fast ganz normale Dampfdichten.

Die Substitution des Wasserstoffs im Hydroxyl durch ein Alkoholradical lässt demnach die Unregelmässigkeiten verschwinden.

Indess macht P. SCHOOP darauf aufmerksam, dass, gerade wie die Curve, welche die Dichte als Funktion der Temperatur ausdrückt, bei notorisch sich dissociirenden Dämpfen einen Wendepunkt besitzt, dies auch bei der Curve für die Dichten der von ihm untersuchten Ester der Essigsäure als Funktion der Temperatur bei constantem Druck, oder als Funktion des Druckes bei constanter Temperatur der Fall ist.

Wird der Druck vermindert, resp. die Temperatur erhöht, so ändert sich in der Regel die Dichte erst nur langsam, dann rascher und zuletzt wieder langsam, indem sie sich der normalen Dichte nähert. Vielleicht deutet dieses darauf hin, dass die bei einem bestimmten Drucke und bestimmter Temperatur in gewisser Anzahl vorhandenen Doppelmoleküle allmählich zu einfachen zerfallen und dadurch ähnliche, nur viel geringere Aenderungen der Dichte erzeugen, wie sie sich an Dämpfen zeigen, welche ganz oder doch zum grössten Theile aus solchen dissociirbaren Doppelmolekülen bestehen.

Spannkraft von krystallwasserhaltigen Salzen.

Die Spannkraft des Krystallwassers in Salzen, die der Tensionsspannung des einen flüchtigen Bestandtheiles dieser Körper entspricht, ist von G. WIEDEMANN, DEBRAY u. A. untersucht worden, wobei sie ganz analog wie zur Bestimmung der Spannkräfte von Flüssigkeiten verfuhren. Die zu den Versuchen dienenden Krystalle müssen sorgfältig ausgewählt werden, sie müssen frei von Sprüngen sein, die etwa Mutterlauge einschliessen, was z. B. bei Kupfervitriol kaum zu vermeiden ist. Die Oberfläche derselben darf nicht zu klein gewählt werden, da sonst der constante Zustand nur sehr langsam erreicht wird.

Wohl zu beachten ist, dass viele der Salzhydrate in verschiedenen Modificationen existiren, die sich beim Erwärmen bilden, und von denen natürlich eine jede eine andere Tension besitzt (E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 17, pag. 576. 1882).

W. MÜLLER-ERZBACH (WIED. Ann. 23, pag. 607. 1884) bestimmte relative Werthe der Dampfspannungen, indem er in genau gleichen Gefässen neben einander das Salzhydrat und Wasser über Schwefelsäure im Exsiccator aufstellte und die Gewichtsabnahme beider in gleichen Zeiten ermittelte.

Wir führen im Folgenden die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Resultate auf.

Jodsäurehydrat, JO_3H (DITTE, Ann. Chim. Phys. (4) 21, pag. 20. 1870).

$$t = 85^{\circ}, \quad \pi = 298 \text{ Millim.}$$

Phosphorsaures Natron.

DEBRAY's (C. R. 66, pag. 194. 1868) Messungen erstrecken sich auf phosphorsaures Natron mit $7-12H_2O$ und mit etwas weniger als $7H_2O$.

	t	12·3	16·3	20·7	24·9	31·5	36·4	40·0
p	$7-12H_2O$	7·4	9·9	14·1	18·2	30·2	39·5	50·0
	weniger als $7H_2O$	4·8	6·9	9·4	12·9	21·3	30·5	41·2

Dass das Natriumphosphat, sobald der Wassergehalt etwas kleiner geworden ist als $7H_2O$, weit geringere Spannungen zeigt als ein Salz mit mehr als $7H_2O$, beweist, dass zwei feste Hydrate des Natriumphosphats existiren. In der That krystallisirt dies Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit $12H_2O$, über 31° aber mit $7H_2O$.

W. MÜLLER-ERZBACH schloss aus seinen Versuchen (l. c.), dass noch ein drittes Hydrat mit $2H_2O$ existirt.

Aus den Bestimmungen von DEBRAY hat HORSTMANN (LIEB. Ann. Suppl. 8, pag. 125. 1872) die Wärmemengen a berechnet, welche per Kilogramm für die Reactionen

$$Na_2HPO_4 + 7H_2O, \quad (Na_2HPO_4 + 7H_2O) + 5H_2O, \quad Na_2HPO_4 + 12H_2O$$

nöthig sind, und PFAUNDLER (Chem. Ber. 4, pag. 773. 1871) dieselben (b) experimentell bestimmt.

a	215·2	78·6	158·5
b	133·47	124·09	129·56.

Die berechneten und beobachteten Zahlen stimmen durchaus nicht überein.

Die folgende Tabelle enthält die von G. WIEDEMANN (Verhandlgen. d. naturw. Vereins zu Karlsruhe 1866; POGG. Ann., Jubelband 1873, pag. 474) für die Sulfate einer Reihe von Metallen gefundenen Spannkräfte in Millimetern, denen der Werth für Wasser beigesetzt ist.

t	Magnesium	Zink	Cobalt	Nickel	Eisen	Wasser
10°	9·6 (1)	5·8 (4)	9·8 (8)	11·2 (10)	—	9·16
20	16·0 (2)	10·1 (5)	13·4	16·5 (11)	10·9	17·59
30	28·0	20·2	24·7 (9)	26·3	20·3	31·55
40	47·2	44·2	47·4	46·9	40·1 (12)	54·91
50	75·7	73·1	78·5	81·4	74·8	92·00
60	122·5	113·9	133·4	130·6	131·3	148·8
70	188·9 (3)	170·8	207·2	204·3	205·2	233·0
80	276·0	258·5* (6)	306·4	306·9	321·9	354·6
90	—	427 (7)	447·9	436·8	478·2	525·4

1) bei 11·6°. 2) bei 22·2. 3) bei 70·2. 4) bei 11·6. 5) bei 20·2. 6) bei 78·8. 7) bei 88·0. 8) bei 12·6. 9) bei 30·0. 10) bei 13·6. 11) bei 20·2. 12) bei 40·2.

Ein * hinter der Zahl bedeutet, dass das Salz geschmolzen ist.

Oberhalb des Schmelzpunktes steigen die Spannkräfte schneller an als unter demselben, ohne dass doch bei dem Schmelzpunkt selbst ein plötzlicher Sprung einträte.

A. H. Pareau (Wied. Ann. 1, pag. 39. 1877) fand für die Dampfspannungen folgender Salze die Werthe p bei den Temperaturen t:

$SrCl_2 + 6$ aq.		$CuSO_4 + 5$ aq.		$U_2(SO_4)_3 + 3$ aq.		$BaCl_2 + 2$ aq.	
t	p	t	p	t	p	t	p
17·2	3·2	19·8	5·3	24·1	2·4	25·7	2·1
29·8	10·9	26·9	9·1	30·2	6·3	29·2	4·1
36·2	17·7	34·7	15·7	37·1	11·4	50·9	28·9
40·2	23·1	44·1	29·8	46·1	21·7	51·9	31·2
44·9	32·1	48·3	39·2	50·8	29·9	53·1	34·2
50·3	46·1	52·9	52·3			54·0	36·6
55·5	63·8					55·5	41·6.

Aus dem Gang der Curven nach der Entwässerung schliesst der Verfasser übrigens auf die wahrscheinliche Existenz von Salzen $SrCl_2 + 6$ aq, $SrCl_2 + 5$ aq, $SrCl_2 + 1\frac{1}{2}$ aq, von $CuSO_4 + 3$ aq und von $U_2(SO_4)_3 + 1\frac{1}{2}$ aq, indem bei allmähliger Entwässerung bei Wassermengen im Salze, die den obigen Hydraten entsprechen, plötzliche Sprünge in der Tension eintreten.

Aus seinen Messungen schliesst Müller-Erzbach, dass beim Natriumcarbonat Hydrate mit $1H_2O$ und beim Natriumborat solche mit $5H_2O$ und $10H_2O$ zu unterscheiden sind, dass dagegen beim Natriumsulfat alles Wasser gleich gebunden ist.

Die Spannkräfte der von G. Wiedemann untersuchten Hydrate mit $7H_2O$ liegen alle dicht bei einander und schneiden sich die ihnen entsprechenden Curven, ebenso stimmen die Tensionen von Uransulfat und Strontiumchlorid überein, wenn beide Salze nur $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten, dasselbe gilt wahrscheinlich für Kupfersulfat und Uransulfat, wenn beide $3H_2O$ enthalten.

Pareau stellt daher die Hypothese auf:

Die Dissociationsspannungen wasserhaltiger Salze hängen nur von der Temperatur und der Zahl der Wassermoleküle, nicht aber von der Natur des Salzes ab.

W. Müller vergleicht die Spannkräfte verschiedener Salze mit einander und findet, dass diese im Allgemeinen um so kleiner sind, eine je grössere Contraction bei der Bindung des Wassers zu dem Hydrat stattgefunden hat. Die Volumina eines Moleküls Wasser betragen z. B. bei Natriumsulfat 16·7, bei Natriumcarbonat 15·2, bei Natriumborat 13·2—14·8 Volumtheile, die relativen Spannkräfte, d. h. das Verhältniss der Spannkräfte des Salzes zu denen des Wassers bei gleicher Temperatur sind 0·78, 0·67 und 0·28.

Aus den Differenzen der Spannkraft des reinen Wassers und des in Krystallen als Krystallwasser enthaltenen die Verwandtschaft zwischen dem Salz und seinem Krystallwasser zu bestimmen, wie Mitscherlich wollte, ist unthunlich, da diese Differenz mit steigender Temperatur wächst, was entschieden mit der chemischen Verwandtschaft nicht der Fall ist.

Dabei ist aber zu beachten, dass das Wasser als Krystallwasser sich wohl z. Th. als Eis in den Krystallen befindet, dessen Cohäsion und Spannkraft eine andere als die des flüssigen Wassers ist, wozu noch kommt, dass zwischen die Wassermoleküle sich die Salzmoleküle lagern.

Bei Zink-, Magnesium-, Nickel-, Mangan-, Eisen-, Kupfersulfat sind die Volumina des ersten

Wassermoleküls 9·1—11·9, die der sechs letzten Moleküle 13·7—15·4; diese letzten sechs Moleküle entweichen leicht, das erste aber nur schwer.

Zwischen den Spannkräften p von Lösungen und Hydraten etc. und der bei der Bildung derselben aus Wasser mit der Spannkraft P und wasserfreiem Salz auftretenden Wärme W besteht folgende Relation

$$W = A\frac{v_0 p_0}{a}T^2\frac{d\,log\frac{p}{P}}{dT}.$$

Dabei ist A das thermische Arbeitsäquivalent, T die absolute Temperatur, $a = 273$, v_0 und p_0 Volumen und Spannkraft von 1 Kgrm. Wasserdampf bei 0° C. und ferner ist angenommen, dass die Wasserdämpfe dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze gehorchen.

Bei den Salzen mit Krystallwasser giebt die obige Gleichung keine sichern Resultate, da $\frac{d\,log\frac{p}{P}}{dT}$ nur sehr kleine Werthe besitzt und kleine Fehler in der Bestimmung von p und P von grossem Einfluss sind.

VAN T'HOFF hat in seinen Etudes chimiques, Beibl. 9, pag. 214, versucht, aus den Spannkraften der Salzhydrate die Kraft zu bestimmen, mit der das Salzanhydrid das Wasser festhält. Er stellt die Gleichung auf

$$D = 4\cdot55\,T\,log_n\frac{S_e}{S_z} = 10\cdot5\,T\,log\frac{S_e}{S_z}.$$

Dabei ist D die Anziehung des Salzes auf das Wasser in Atmosphären, S_e und S_z die Maximalspannung der Wasserdämpfe und einer Salzlösung oder eines Hydrates.

So berechnet sich z. B. die Kraft, mit der das Wasser in $SO_4Na_2 + 10H_2O$ festgehalten wird, zu 604 Atm.

Gegen die Entwicklungen von VAN T'HOFF lassen sich indessen mannigfache Einwände erheben. Auch ist der Werth von 604 Atm. schon deshalb nicht wahrscheinlich, weil der in Folge der Cohäsionskräfte allein auf eine Wasseroberfläche ausgeübte Druck über 1000 Atm. beträgt.

Wasserhaltige Salze verwittern dann, wenn die Spannkraft ihres Krystallwassers grösser ist als die des Krystallwassers in der Atmosphäre, indem sie dann einen Theil ihres Krystallwassers verlieren und zerfallen. Für Salze, für welche gewöhnlich die Tension des Wassers unter derjenigen des Wassers der Atmosphäre liegt, lässt sich das Verwittern durch Erniedrigung des Druckes erreichen. Das Effloresciren aus Lösungen hängt damit eng zusammen. Die am Rande sich ausscheidenden Krystalle zerfallen und zwischen ihnen entstehen feine Poren, durch welche die Flüssigkeit in die Höhe steigt, um an den oberen Parthien derselben von Neuem zu verdunsten. Damit hängt ein Wachsen der Krystalle über den Rand der Abdampfschaale zusammen, das sich dadurch vermeiden lässt, dass man den Rand mit Fett bestreicht. Er wird dann nicht mehr von der Lösung benetzt und dem capillaren Aufsteigen ist eine Grenze gesetzt.

Eine Reihe von Salzen erscheint auf frischen Bruchflächen feucht, ein Zeichen einer Dissociation unter Abscheiden von Wasser (H. SCHRÖDER, Chem. Ber. 8, pag. 196. 1875).

Hierher gehören die Vitriole von Eisen, Kobalt, Zink, Mangan und die Doppelsulfate dieser Metalle mit Ammoniumsulfat und Natriumsulfat. Dasselbe ist der Fall mit Magnesiumsulfat und den Alaunen, sowie mit Hydroxylaminsulfat.

Für eine solche Dissociation spricht vielleicht auch die Beobachtung FARADAY's (POGG. Ann. XXXIII, pag. 186. 1834), wonach manche Hydrate in unverletzten Krystallen nicht verwittern, in verletzten, geritzten aber zu verwittern beginnen und zwar nur an der verletzten Stelle.

Dass beim Eisenvitriol eine saure Reaction hervortritt, dürfte auf den secundären Oxydationserscheinungen an den Bruchflächen beruhen.

Hydrate von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind.

Eine Reihe von Gasen bildet mit Wasser Hydrate, die bei tiefen Temperaturen fest, bei höheren dagegen flüssig sind. Diese Hydrate dissociiren sich bei einer Temperaturerhöhung in Eis resp. flüssiges Wasser und Gas. Dabei tritt die Complication ein, dass das bei der Zersetzung selbst entstehende flüssige Wasser, das gleichfalls als Zersetzungsprodukt auftretende entstehende Gas löst. Besonders eingehend sind die hierher gehörigen Erscheinungen von WROBLEWSKI und ROOZEBOOM (Rec. du Trav. Chim. du Pays Bas. 3, pag. 29—104. 1884; 4, pag. 65, 108. 1885; Beibl. 8, pag. 548) untersucht worden.

Für die Dissociation derselben gelten folgende Sätze:

1. Die Dissociationsspannung der Hydrate von SO_2, Cl_2, Br_2 und HCl ist unabhängig von der Menge zersetzten Hydrates.

2. Die Lösung, die neben diesen Hydraten bei verschiedenen Temperaturen vorhanden ist, hat dieselbe Tension, wie das Hydrat. Ihre Concentration wächst mit der Temperatur.

3. Die Hydrate bilden sich nach ROOZEBOOM in jeder Lösung von grösserer Tension, als sie das Hydrat bei der betreffenden Temperatur hat, während WROBLEWSKI meinte, dass das Hydrat nur entstehen könnte, wenn die Flüssigkeit so viel Gas enthielte, als zur Bildung des Hydrates nöthig ist, was in der That nicht wahrscheinlich ist. In einem offenen Gefäss kann das Hydrat bei Temperaturen erhalten werden, welche unter derjenigen liegen, bei der die Tension = 760 Millim. wird. Diese dem Siedepunkt vergleichbare Temperatur hat der Verf. »den kritischen Zersetzungspunkt« in offenem Gefäss genannt. Für das Bromhydrat fällt er mit der Zersetzungstemperatur im geschlossenen Gefäss (vergl. ROOZEBOOM, l. l., pag. 47) zusammen; es ist dies die maximale Temperatur, bei der der Körper in einem möglichst kleinen Gefäss bestehen kann, bei der also bei der vorhandenen Dissociationsspannung das Gas sich verflüssigt. Beim Chlorhydrat entspricht sie der Temperatur maximaler Löslichkeit und erklärt diese. Diese Temperatur ist der dritte bei diesen Dissociationsvorgängen wichtige Punkt.

4. Nach den Lösungen, welche neben dem Hydrat auftreten können, lassen sich die Hydrate in zwei Kategorien theilen:

a) solche, wo die Lösung nicht die Zusammensetzung des Hydrates erreicht hat bei der Temperatur τ, welche der Verflüssigung des ausgegebenen Gases durch seinen eigenen Druck entspricht;

b) solche, bei denen das Entgegengesetzte der Fall ist.

Zu a) gehören SO_2, Cl_2, Br_2 und CO_2, H_2S und PH_3. Für H_2S und PH_3 fehlen noch die numerischen Daten. Für die anderen enthält die Tabelle die procentischen Mengen Gas.

	im Hydrat	in der Lösung	τ
SO_2	33·68	23·66	12·1°
Cl_2	32·96	3·55	28·7
Br_2	47·00	3·55	6·2
CO_2	23·40	± 5·5	± 10

Bei allen diesen Hydraten entsprechen die kritischen Zersetzungstemperaturen im geschlossenen Gefäss den Verflüssigungstemperaturen.

Das Hydrat von SO_2 kann noch oberhalb dieser Temperatur bestehen, wenn man den Druck durch Einführung von überschüssigem Schwefeldioxyd erhöht; der Punkt, welcher der Verflüssigung entspricht, ist dann ein Discontinuitätspunkt in der Curve der Tensionen und Drucke. Bei den anderen zu a) gehörigen Hydraten gilt wohl dasselbe.

Von b) ist bisher HCl und HBr untersucht. Die Lösung von HCl hat die Zusammensetzung $HCl2H_2O$ bei — 17·7°, entsprechend einer Tension von 108 Centim., während die Spannung des flüssigen HCl 15 Atm. beträgt. Die Temperatur — 17·7° ist der kritische Punkt der Zersetzung im geschlossenen Gefäss. Oberhalb dieser Temperatur kann das Hydrat noch existiren, aber die Tension wächst schnell. Nach der Verflüssigung ist ein grosser äusserer Druck nöthig, um das Hydrat zu erhalten, wie es für $SO_2 7H_2O$ der Fall war. Wahrscheinlich verhalten sich die Hydrate der sehr löslichen Gase wie NH_3, HJ, wenn sie existiren, ebenso.

5. Der absolute kritische Punkt keines einzigen der Hydrate ist erreicht worden, d. h. die Temperatur, wo unter jedem Druck das Hydrat sich zersetzt. Dieser Punkt fällt wahrscheinlich nicht mit dem Punkte zusammen, wo bei hinlänglicher Compression die Dichten des festen Hydrates und der Lösung gleichgeworden sind.

Bei der höchsten Temperatur, bei der ROOZEBOOM die Hydrate von SO_2 und HCl untersuchen konnte, waren ihre Dichten noch grösser als die der entsprechenden Lösungen. Sobald ein Theil flüssig geworden, sanken die Krystalle auf den Boden des Gefässes.

Eigenthümlich ist, dass nach CAILLETET und WROBLEWSKI eine Druckerhöhung genügt, um die Hydrate wieder zu erzeugen, nachdem sie schon verschwunden sind, nach CAILLETET bliebe dann ein Krystall des Hydrates noch vorhanden, der die Ausscheidung hervorruft, während nach ROOZEBOOM nur die Moleküle sich noch in solchen Lagen befinden, die für eine Neubildung des Hydrates geeignet sind.

Die folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen numerischen Resultate.

Da das Chlorhydrat, das Bromhydrat und das Hydrat der schwefligen Säure im überschmolzenen Zustande existiren können, so erhält man, wenn man die Spannkräfte *p* als Funktion der Temperatur *t* darstellt, zwei Curven, eine für das Hydrat bei Gegenwart von Eis und eine zweite bei der von Wasser; die beiden Curven schneiden sich unter einem Winkel; stets ist bei gleicher Temperatur bei Gegenwart von Eis die Spannkraft grösser als bei der von Wasser, wie es auch die Theorie verlangt. Die Tabellen geben die erhaltenen Zahlen wieder (*p* ist die Spannkraft, *t* die Temperatur).

Für eben diese Körper lassen sich in Bezug auf die Dissociation drei Intervalle unterscheiden; dem Ende eines jeden entspricht ein Wendepunkt in der Curve, bei dem einer der Bestandtheile seinen Aggregatzustand ändert.

Chlorhydrat, $Cl_2 8H_2O$.

Versuche über 0°.

t	*p*	*t*	*p*
0·0	24·9 Centim.	9·0	70·1 Centim.
2·0	32·0 „	10·0	79·7 „
4·0	39·8 „	12·0	99·2 „
6·0	49·6 „	14·0	124·0 „
8·0	62·0 „	16·0	152·2 „

Krit. Zerlegungstemp. im offenen Gef. 9·6°,
„ „ „ geschl. „ 28·7°.

Versuche unter 0°.

p (Wasser)	*t*	*p* (Eis)
252 Millim.	0°	— Millim.
244 „	— 0·24	244 „
223 „	— 1	234 „
200 „	— 2	223 „
183 „	— 3	213 „
— „	— 4	203 „
— „	— 6	185 „
— „	— 8	169 „
— „	—10	156 „

Die Intervalle sind:

—10° bis — 0·24°	156 Millim. bis 248 Millim.	H_2O fest und Cl_2 gasf.
— 0·24 „ +28·7	248 „ „ ± 6 Atm.	H_2O flüssig „ Cl_2 „
+28·7 „ —	± 6 Atm. „ —	H_2O „ „ Cl_2 flüssig

Wendepunkte: — 0·24° und + 28·8°.

Isambert (C. R. 86, pag. 481. 1878) hat folgende Resultate gefunden:

t	0	3·3	3·6	5	5·7	5·9	6·6	7·2	7·6
p	230	375	400	481	530	545	571	595	644

t 8	8·8	9·1	9·5	10·1	11	11·5	11·7	12·9	14·5
671	722	776	793	832	950	1015	1032	1245	1400.

Bei $t = 9·1$ ist in einer gesättigten Chlorlösung das Chlorhydrat dissociirt. Ueber 9° haben wir es also nur mit einer Lösung von Chlor, nicht aber mit einer solchen von festem Chlorhydrat in Wasser zu thun.

Aus der Grösse der Aenderung von dp/dt beim Schmelzpunkt lässt sich, trotz der vielen Fehlerquellen, angenähert der Unterschied der Umwandlungswärmen des festen in den flüssigen Zustand finden. Die Dissociationswärme ist für $Cl_2 + 8H_2O$ flüssig 14·3 Cal., fest 6·0 Cal., Differenz 8·3. Eine Zahl, die sich nur wenig von 7·15 der Schmelzwärme von $Cl_2 + 8H_2O$ unterscheidet.

Die von le Chatelier (C. R. 99, pag. 1074. 1884) gefundenen Zahlen hält Roozeboom nicht für ganz genau, und führt dies auf einen Luftgehalt des von le Chatelier untersuchten Körpers, dem derselbe irrig die Formel $Cl_2 + 10H_2O$ giebt.

Bromhydrat, $Br_2 10H_2O$.

Versuche über 0°.

t	*p*	*t*	*p*
0·4	50·5 mm	5·0	81 mm
2·0	57 „	5·5	85 „
3·0	63·5 „	5·9	89·5 „
4·1	73 „	6·2	93 „

Krit. Zerlegungst. i. offen. Gef. 6·2°,
„ „ „ geschl. „ 6·2°.

Versuche unter 0°.

p (Wasser)	*t*	*p* (Eis)	*p* (Wasser)	*t*	*p* (Eis)
45 mm	0°	— mm	27 mm	— 4°	35 mm
43 „	— 0·30	43 „	23·5 „	— 5	— „
40 „	— 1	41 „	— „	— 6	31 „
35 „	— 2	39 „	— „	— 8	28 „
31 „	— 3	— „	— „	—10	25 „

Die Intervalle sind

—10° bis — 0·3°	25 Millim. bis 43 Millim.	H_2O fest und Br_2 gasf.
— 0·3 „ + 6·2	43 „ „ 93 „	H_2O flüssig „ Br_2 „
+ 6·2 „ —	93 „ „ —	H_2O „ „ Br_2 flüssig

Wendepunkte: — 0·3° und + 6·2°.

Chlorwasserstoffsäurehydrat, $HCl2H_2O$ (H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays Bas. 3, pag. 20—104. 1884; Beibl. 8, pag. 548).

τ	π	τ	π	τ	Aeusserer Druck
— 23·4	19·3 Centim.	— 18·05	89·3 Centim.	— 15·6.	25 Atm.
— 20·5	37·6 „	— 17·2	< 10 Atm.	— 13·8	100 „
— 19·2	53·4 „	— 16·6	< 15 „	— 12·5	200 „
— 18·6	68·1 „				

Kritische Zerlegungstemperatur im offenen Gefässe — 18·3°,
„ „ „ geschlossenen „ — 17·7°.

Bromwasserstoffhydrat, $HBr2H_2O$ (H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Phys. Bas. 4, pag. 108. 1885).

p	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*
0·1 cm	—24°	30 cm	—12·45°	2¼ Atm.	—15·5°	25 Atm.	—2·9°
1 „	—21·8	36 „	—12·05	2¾ „	—14·8	50 „	—2·4
2 „	—20·0	44 „	—11·6	3 „	—14·0	75 „	—2·0
4 „	—18·2	52·5 „	—11·3	4 „	—11·0	100 „	—1·6
6 „	—16·8	1 Atm.	—11·5	5 „	— 8·7	150 „	—0·9
8 „	—15·8	1¼ „	—12·0	6 „	— 7·2	200 „	—0·3
10 „	—15·1	1½ „	—12·6	7 „	— 5·8	250 „	+0·3
12 „	—14·6	1¾ „	—13·3	8 „	— 4·7		
18 „	—13·6	2 „	—14·0	9 „	— 4·0		
24 „	—13·0	2¼ „	—14·8	10 „	— 3·4		

Hier tritt die sehr eigenthümliche Erscheinung ein, dass mit steigendem Drucke *p* die Dissociationstemperatur *t* erst steigt, dann wieder abnimmt und dann wieder steigt. Diese Erscheinung lässt sich nach van der Waals auch theoretisch ableiten.

Schweflige Säurehydrat von $SO_2 \cdot 7H_2O$ (H. W. B. Roozeboom, Rec. d. Trav. Chim. Pays. Bas. 2, pag. 98. 1883; 3, pag. 29. 1884; Beibl. 8, pag. 4. 548).

Versuche über 0°.

τ	π	τ	π	τ	Aeusserer Druck.
0	30·5 cm	9·60	109·4 cm	13·6	40 Atm.
2·80	43·2 „	10·80	136·8 „	14·8	80 „
4·60	53·0 „	12·05	175·7 „	15·8	125 „
6·00	66·6 „			16·8	200 „
7·05	75·4 „			17·1	225 „
8·40	92·6 „				

Kritische Zerlegungstemp. im offenen Gefäss 7·1°,
„ „ „ geschl. „ 12·1°.

Versuche unter 0°.

p (Wasser)	*t*	*p* (Eis)
297 mm	0°	— mm
262 „	— 1	— „
230 „	— 2	— „
211·5 „	— 2·6	211·5 „
201 „	— 3	206·5 „
176·5 „	— 4	193·5 „
137 „	— 6	177 „
— „	— 8	160 „
— „	— 9·5	150 „

Intervalle		Produkt von der Dissociation
Temperatur	Druck	
	$SO_2 + 7H_2O$	
— 9·5° bis — 2·6°	150 Millim. bis 211 Millim.	H_2O fest und SO_2 gasf.
— 2·6 „ +12·1	211 „ „ 177 Centim.	H_2O flüssig „ SO_2 „
+12·2 „ +17·1	177 Centim. „ 250 Atm.	H_2O „ „ SO_2 flüssig
	Wendepunkte: — 2·6 und + 12·1.	

Schwefelwasserstoffhydrat (DE FORCRAND, C. R. 94, pag. 967; Beibl. 6, pag. 421).

Dasselbe hat nach DE FORCRAND die Zusammensetzung $H_2S + 15H_2O$. Es bildet sich und zersetzt sich nach ihm bei den Temperaturen t unter p Atm.

t	+ 0·5	5	9	14·5	17·5	19·8	— 2·3	28·5	29	30
p	1·1	1·7	2·5	4·25	5·8	7·1	9·2	16	30	50

Nach CAILLETET und BORDET (C. R. 95, pag. 56. 1882; Beibl. 6, pag. 733).

t	1·0	5·4	8·0	10·8	12·2	14·0	16·5	18·1	22·8	25·0
p	2·0	2·3	3·0	3·6	4·7	5·4	6·6	7·9	11·0	16·0

Der kritische Zersetzungspunkt im geschlossenen Gefäss ist 29°.

Kohlensäurehydrat (S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 17, pag. 103).

$CO_2 + 8H_2O$.

In derselben Weise wie Phosphoniumhydrat (s. d.) von CAILLETET und vor diesem erhalten, zeigt folgende Drucke p bei den Temperaturen t

t	0·48	2·7	3·6	5·3	6·1	6·8
p	12·7	16·7	17·9	21·8	23·3	26·1

Der kritische Punkt der Zersetzung im geschlossenen Gefäss entspricht ca. 10°

Phosphoniumhydrat (L. CAILLETET u. BORDET, Beibl. 6, pag. 737, C. R. 94, pag. 58. 1882).

Comprimirt man Phosphorwasserstoff mit Wasser in der Röhre des CAILLETET'schen Apparats, so verflüssigt sich der erstere und schwimmt auf dem Wasser. Bei langsamer Abnahme des Drucks wird der Phosphorwasserstoff wieder gasförmig, hingegen bildet sich bei plötzlicher Ausdehnung ein weisser, krystallinischer Körper, der momentan das Innere der Röhre bedeckt und bei niedrigerem Druck wieder verschwindet. Die Bildung und Dissociation dieser Verbindung entspricht bei bestimmten Temperaturen immer denselben Drucken. Offenbar ist der entstandene Körper ein Phosphoniumhydrat; dasselbe bildet sich unter dem Druck p in Atm. bei der Temperatur t:

t	2·2	4·0	6·8	9·0	11·0	14·0	15·0	17·0	20·0
p	2·8	3·0	3·9	5·1	6·7	8·9	9·8	11·0	15·1.

Nach CAILLETET ist der kritische Punkt, d. h. die Temperatur, bei der sich der Körper überhaupt nicht mehr unter beliebigem Druck bildet, + 28°, indess erhebt dagegen ROOZEBOOM Bedenken.

Kohlensäurephosphoniumhydrat (s. L. CAILLETET u. BORDET).

Verhält sich ähnlich wie Phosphoniumhydrat. Es wird erhalten durch Comprimiren gleicher Volume von Kohlensäure und Phosphorwasserstoff in Gegenwart von Wasser. Die von WROBLEWSKI aufgefundene Mischung von Phosphoniumhydrat und Kohlensäurehydrat ist nicht mit dem eben besprochenen Körper identisch.

Schwefelkohlenstoff-Phosphoniumhydrat (s. L. CAILLETET u. BORDET).

Verhält sich ähnlich wie Phosphoniumhydrat.

In einer soeben erschienenen Abhandlung behandelt J. D. VAN DER WAALS (Rec. Trav. Chim. Pays Bas. 4, pag. 135. 1885) die Dissociation dieser Hydrate, ausgehend von den Gleichungen der Thermodynamik auch mathematisch.

Transformation einer Modification eines Körpers.

Eine Reihe von Körpern, sowohl Elemente als auch chemische Verbindungen können in zwei Modificationen existiren, die sich in einander umzuwandeln vermögen. Die dabei auftretenden Vorgänge sind in vielen Fällen ganz analog den bei der Dissociation beobachteten.

Wie bei der Dissociation kann es vorkommen, dass unterhalb einer bestimmten Temperatur nur die eine Modification eines Körper existirt, oberhalb derselben nur die andere. Der Bereich, innerhalb dessen sich die Dissociation oder Transformation abspielt, ist in einigen Fällen unendlich klein, in anderen Fällen giebt es aber ein grösseres Temperaturintervall, innerhalb dessen die beiden Modificationen neben einander vorkommen; die Menge der bei niederen Temperaturen stabilen nimmt bei steigender Temperatur fortwährend ab, die der bei höheren Temperaturen stabilen stetig zu.

Ein Gleichgewicht ist vorhanden, sobald das Verhältniss der beiden Mengen ein bestimmtes geworden ist, das von der Temperatur abhängt.

Dieses Verhältniss entspricht dem Zersetzungsgrad. Ist der eine sich bildende Körper gasförmig, der andere fest oder flüssig, so schreitet die Umwandlung so lange fort, bis der Druck, »die Transformationsspannung«, eine bestimmte geworden ist. Druckänderungen bedingen Transformationen im einen oder im anderen Sinne.

Cyan — Paracyan.

TROOST und HAUTEFEUILLE (C. R. 66, pag. 725 u. 795. 1868; Ann. Chim. Phys. [5] 2, pag. 145. 1874) haben in Procenten der gesammten Menge, welche sich aus gegebenen Mengen Cyan von Paracyan bilden kann, diejenigen Mengen π bestimmt, welche bei verschiedenen Temperaturen t und Drucken p aus Cyanquecksilber und -Silber entstehen.

Cyanquecksilber.

t	350			440					660
p	14	20·5	34	1	30	36	48	65	63
π	34	37	40	12	15	20	23	40	22.

Cyansilber.

t	440°			600°	
p	evacuirt	760 Millim.	60 Atm.	1 Atm.	80 Atm.
π	17	20	64	41	76.

Für die Tensionsspannung p des Paracyans, wenn es für sich erhitzt wird und sich in Cyan verwandelt, ergab sich bei den Temperaturen t

t	502	506	559	575	587	599	601	629	640
p	54	56	123	129	157	275	318	868	1310.

Cyansäure — Cyanursäure — Cyamelid (L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE, C. R. 76, pag. 76. 1873; Ann. Ecole normale [2] 2, pag. 253. 1873).

Die flüssige Cyansäure geht bei ca. 0° schnell in Cyamelid über, oberhalb von ca. 150° ist dies nach VAN T'HOFF nicht der Fall, sondern hier bildet sich Cyanursäure. Bei 200° tritt die Zersetzung bei einem niedrigeren Druck, der durch die Condensation selbst bedingt ist, auf.

Für die Umwandlung der Cyansäure aus Cyanursäure oder Cyamelid ergeben sich folgende Transformationsspannungen:

t	160	170	180	195	215	227	351	330	350
p	56	68	94	125	157	180	285	740	1200.

Die dampfförmige Cyansäure verwandelt sich um so schneller in die ihr isomere feste Verbindung, wenn man die Transformationsspannung übersteigt, je höher die Temperatur ist.

Ueber den Einfluss äusserer Einflüsse s. pag. 372.

Methylmetaldehyd (A. W. HOFMANN, Chem. Ber. 1869, pag. 152; 1870, pag. 584) geht im Dampfzustande nur ganz allmählich in den normalen Aldehyd über.

VAN T'HOFF (Beibl. 9, pag. 206. 1885) hat den zeitlichen Verlauf dieser Umwandlung untersucht.

Phosphor (SCHRÖTTER, Ann. Chim. Phys. [3] 24, pag. 406. 1848).

Die Umwandlung von rothem Phosphor in gewöhnlichen ist ein reversibler Prozess, indem die eine Modification erhitzt sich zum Theil in die andere verwandelt, wenigstens tritt dies oberhalb 260° ein. Zwischen 230 und 240° bildet sich nur rother Phosphor.

Die Transformationsspannung des Phosphors wird dem Princip nach in der Weise bestimmt, dass man in einem Rohr Phosphor erhitzt und aus der Menge desselben den grösst möglichen Druck berechnet. Dann findet man aus der Menge des nicht in rothen Phosphor verwandelten

die Transformationsspannung. Zunächst steigt dabei der Druck bis zu der erreichbaren Maximaltension, wenigstens bei niederen Temperaturen, um dann wieder abzunehmen.

L. TROOST und P. HAUTEFEUILLE (C. R. 76, pag. 219. 1873) haben folgende Zahlen gegeben. t ist die Temperatur, π die Maximalspannung, π' die Transformationsspannung.

t	360°	440	487	494	503	510	511	531	550	577
π	3·2	7·5	7·5	18·0	21·9	21·9	26·2	—	—	—
π'	0·6	1·75	6·8	—	—	10·08	—	16·0	31·0	56·0.

Die Umwandlungen bei 440° sind auf das Eingehendste von LEMOINE (Ann. Chem. Phys. [4] 24, pag. 131. 1871) studirt worden. Derselbe gelangt zu folgenden Resultaten:

Auf die Mengen des gebildeten gewöhnlichen Phosphors aus rothem müssen verschiedene Umstände von Einfluss sein: 1. Das Volumen des Raumes, 2. das Gewicht des angewandten rothen Phosphors, 3. die Zeit, während derer die Wärme gewirkt hat.

1. Für ersteres ergab sich, dass wenn die Räume von verschiedenen Capacitäten Mengen rothen Phosphors enthalten, welche dem Volumen proportional sind, die Mengen des gebildeten gewöhnlichen Phosphors am Ende einer gleichen Zeit dem Volumen proportional sind.

2. Für die verschiedenen Mengen p an Phosphor im gleichen Raume ergaben sich folgende erzeugte Mengen gewöhnlichen Phosphors π nach 2 Stunden bei 440°:

p	1·8	4·9	16·0	30·0
π	0·800	1·620	3·670	4·750.

Mit zunehmender Zeit nimmt die aus rothem Phosphor gebildete Menge des weissen erst zu und dann wieder etwas ab (s. oben), es beruht dies darauf, dass der sich aus dem einmal gebildeten gewöhnlichen Phosphor wieder abscheidende rothe die Oberfläche des ursprünglich vorhandenen rothen verändert und die Umwandlung desselben verhindert.

Ein Beispiel geben die folgenden Zahlen. p ist die Menge gebildeten weissen Phosphors, z ist die Zeit in Stunden.

z	½	2	8	23	32	47
p	4·54	4·75	4·4	3·9	3·74	3·72.

Die Schnelligkeit der Umwandlung des rothen Phosphors bei 440° ist derart, dass sich in der Stunde aus 1 Grm. 0·3 Grm. gewöhnlichen Phosphors bilden würden, falls keine inverse Reaktion vorhanden wäre.

Die Umwandlung von gewöhnlichem in rothen Phosphor wird beschleunigt durch die Gegenwart von Jod (BRODIE QUARTERLY, J. of the Chem. Soc. vol. 5) und Selen (HITTORF, POGG. Ann. 126, pag. 193. 1865), nicht aber von Platinschwamm.

Die Umwandlung von gewöhnlichem in rothen Phosphor kann nur bei Drucken oberhalb 760 Millim. erfolgen.

Der Grenzwerth der Umwandlungen aus gewöhnlichem in rothen Phosphor und umgekehrt nähert sich derselben Grösse. Die Umwandlung ist bei 440° vollendet, wenn 3·6 Grm. gewöhnlichen Phosphors für jedes Liter Gas vorhanden sind.

So waren nach z-Stunden pro Liter x-Grm. gewöhnlichen Phosphors vorhanden.

1. ausgehend von rothem Phosphor:

$z =$ 2	8	23	32	47
$x =$ 4·75	4·4	3·9	3·7	3·7.

2. ausgehend von gewöhnlichem Phosphor:

$z =$ 2	8	17	24	41
$x =$ 5·4	4·0	3·7	3·6	3·6.

Aus den HITTORF'schen Zahlen folgt, dass mit steigender Temperatur die Menge gewöhnlichen Phosphors steigt.

Die HITTORF'sche Ansicht (POGG. Ann. 126, pag. 193. 1865), dass der gewöhnliche, der rothe und der aus diesem bei hoher Temperatur sich bildende weisse Phosphor verschiedene Dampfspannungen haben, dürfte sich nach den Untersuchungen von LEMOINE kaum aufrecht erhalten lassen. Die von HITTORF angegebenen Dampfspannungen der verschiedenen Modificationen geben die Transformationsspannung an. Seine Werthe ordnen sich in die LEMOINE'schen vollkommen ein.

Da bei höheren Temperaturen immer grössere Mengen des weissen Phosphors sich in rothen

umwandeln, so ändert sich Aussehen und Verbrennungswärme des Produktes mit der Temperatur. Bei 265° ist es schon roth mit glasigem Bruch, bei 440° orangefarben. Oberhalb 500° wird es wieder fester und ist lebhaft grauviolett. Bei 580° erhält man einen Körper mit muschelförmigem Bruch und zugleich oft Krystalle.

Die Dichten d und Verbrennungswärmen v des rothen bei t^0 durch x-stündiges Erhitzen erhaltenen Phosphors sind nach vorherigem Entfernen des gewöhnlichen Phosphors

t	265	360	500
x	650	540	—
d	2·148	2·19	2·293
v	320	298.	

Die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in rothen geht auch bei hohen Temperaturen schneller vor sich als bei niedrigen.

Schwefel.

Eine begrenzte Transformation findet sich auch bei dem Schwefel (MOITESSIER, Mém. de Montpellier 6, pag. 118. 1864).

Bei verschiedenen Temperaturen bilden sich aus dem weichen Schwefel verschiedene Mengen unlöslichen Schwefels, die sich bei langsamer Abkühlung wieder zurückverwandeln. Durch sehr schnelles Abkühlen kann man aber diese Umwandlung verhindern und durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff die Menge des in diesem löslichen und unlöslichen bestimmen.

MOITESSIER fand bei der Temperatur t folgende Procentgehalte p an unlöslichem Schwefel:

t	130·0	143·0	148·6	159·9	167·4
p	0	0	2·54	7·03	14·77
t	179·4	215·5	249·9	284·9	440·0
p	22·60	27·09	26·31	29·31	30·27.

Mit der Zeit geht die Umwandlung sehr schnell vor sich, sie ist nach einer halben Stunde sicher vollendet, die Mengen gebildeten unlöslichen Schwefels betrugen nach z Minuten p Procente.

z	5	15	30	60
p	7·85	14·22	14·40	14·32.

Von BERTHELOT (Ann. Chim. Phys. 3 149, pag. 480. 1857) liegen folgende Angaben über die Menge des gebildeten unlöslichen Schwefels vor.

$t =$ 170	185	205	230
$p =$ 25	29	29	30.

Mit diesen begrenzten Transformationen, die bei höheren Temperaturen jedenfalls schneller vor sich gehen als bei niedrigeren, hängt auch das von GERNEZ (C. R. 97, pag. 1298, 1366, 1433, 1477. 1883; 98, pag. 144. 1884; Beibl. 8, pag. 417) beobachtete verschieden schnelle Wachsthum der Schwefelkrystalle ab, wenn man den Schwefel auf verschieden hohe Temperatur erhitzt hat.

Die Dauer des Eintauchens in das Schmelzungsbad mit der Temperatur T betrug fünf Minuten, die Temperatur des Bades, in dem dann die Ausscheidung vor sich ging, war 100·7°. a bezeichnet die Wachsthumsdauer für Octaëder, b für die perlmutterähnlichen Stäbchen, eine besondere Modification des Schwefels, c für die Prismen.

T	a	b	c
166	30 Min. 30 Sek.	1 Min. 20 Sek.	17·00 Sek.
185	200 „	11 „	15·86 „
198	188 „	13 „	15·50 „
222	118 „ 34 „	6 „	14·75 „
258	50 „	6 „ 20 „	12·92 „
288·5	31 „ 49 „	1 „ 59 „	13·00 „

Dass bei ca. 170° eine Umlagerung statt haben muss, zeigt die bei diesen Temperaturen sich findende verminderte Erwärmungsgeschwindigkeit und verminderte Abkühlungsgeschwindigkeit (DEVILLE, Ann. Chim. Phys. [3] 47, pag. 49. 1857).

Die Transformation einer Reihe von gasförmigen Elementen haben wir schon weiter oben behandelt.

Dissociation von Salzen in Salzlösungen.

Vielfach spricht man auch von der Dissociation von Salzlösungen etc., doch sind dies weit complicirtere Erscheinungen, denn neben der wirklichen Dissociation der Salze treten noch meist Reactionen zwischen den Lösungsmitteln und der gelösten Substanz ins Spiel. Es ist dies z. B. der Fall bei der Destillation von Ammoniaksalzlösungen, das Wasser entzieht dem Salz einen Theil der Säure und Ammoniak wird frei, das dann abdestillirt, ebenso verhält es sich mit der sogen. Dissociation von Eisensalzen in Wasser. Die schwache Basis Eisenoxyd giebt einen Theil der mit ihr verbundenen Säure an das Wasser. Weiter müsste wohl unter diesem Gesichtspunkt das Zerfallen gewisser Doppelsalze in wässriger Lösung behandelt werden.

Dagegen dürften die festen Doppelsulfate der Magnesiumgruppe mit denen der Alkaligruppe, die Alaune u. s. f. beim Lösen wirkliche Dissociationen erfahren, indem sie sich erst zu Verbindungen zusammenlagern, wenn sie in den festen Zustand übergehen. Wir wissen übrigens für diese Verbindungen nur, dass sie zum Theil in der Lösung zersetzt sind, ein wie grosser Bruchtheil aber etwa noch unzersetzt vorhanden ist, ist noch nicht ermittelt worden.

Eine wirkliche Dissociation in Lösungen haben wir in allen den Fällen anzunehmen, wo ein Hydrat beim Erwärmen in einer Lösung in ein anderes übergeht, wie z. B. das Kupferchlorid, das bei Temperatursteigerung seine Farbe ändert, um so mehr, als auch bei den festen Salzen sich ganz dieselben Erscheinungen zeigen.

Löst man ein Salz mit Krystallwasser, so ist es a priori nicht bestimmt, ob dasselbe in der Lösung ebenso viel Wasser im Molekül enthält, wie im festen Zustande, ob es mehr aufnimmt oder ob es etwa als wasserfreies Salz in der Lösung enthalten ist. In vielen Fällen finden wir, dass jedenfalls der Hydratationszustand mit der Temperatur sich ändert.

Um dies zu bestimmen, dienen mehrere Methoden.

Einmal Farbenänderungen, die grüne Kupferchloridlösung wird bei Temperaturerhöhung blau. Ferner die Erniedrigung der Gefrierpunkte und des Dichtemaximums, hierdurch lassen sich besonders Dissociationen bei sehr niedrigen Temperaturen erkennen, weiter dienen dazu die Aenderung der Spannkraft, die Aenderung in der Wärmetönung beim Lösen, die Aenderung in der Löslichkeit. Die plötzliche Abnahme der Löslichkeit des Natriumsulfates bei ca. 33° lässt auf die Entstehung von wasserfreiem Natriumsulfat schliessen. Die Löslichkeit wird sich besonders dann zu solchen Untersuchungen verwerthen lassen, falls das Resultat von ETARD sich bestätigt, dass die Löslichkeit proportional der Temperatur wächst, so lange nur ein Hydrat vorhanden ist, und dass die Proportionalität aufhört vorhanden zu sein, falls dieses Hydrat sich in ein anderes allmählich umwandelt.

Der Farbenwechsel hat z. B. TICHBORNE (Chem. C.-Bl. [3] 3, pag. 81. 1872; J. Chem. Soc. 26, pag. 34. 1873) zum Studium der Dissociation von Kobalt-, Kupfer- und Nickelsalzen gedient.

Bei Kobaltsalzen konnte bei Erwärmen unter gewöhnlichem Luftdruck kein Farbenwechsel beobachtet werden, wohl aber bei hohem Druck, da sich hier die Erwärmung viel höher steigern lässt. Die Farbe ging aus Roth in Blau über in Folge der Bildung eines niedrigeren Hydrates. Dasselbe tritt ein, wenn man die wässrige Lösung mit Alkohol versetzt.

Eine wässrige Lösung von Kobaltchlorid giebt bei Temperaturen zwischen 23 und 73° eine verschiedene Reihe von Banden, welche nach einander im Roth entstehend dieses mit zunehmender Temperatur absorbiren. Zwischen 33 und 53° sind die Aenderungen für jeden Temperaturgrad bemerkbar. Bromkobalt zeigt Aehnliches, die Banden sind aber nicht so zahlreich. Bei Jodkobalt wird das Roth bei niedrigen Temperaturen durchgelassen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Lichtstreif, bis nur noch grün hindurchgeht. Man sieht dies auch deutlich mit dem blossen Auge.

Genauer spectroskopisch, wenn auch nicht messend, hat HARTLEY (Proc. Roy. Soc. 19. Mai 1874; Phil. Mag. [4] 48, pag. 391. 1874) diese Erscheinungen verfolgt.

Bei Kupferchlorid geht die Farbe in Gelblichbraun, bei Chlorid fast in Schwarz über. Nickelchlorid wird erst dunkelgrün, dann gelb und zuletzt gelbgrün.

Bei Didymlösungen tritt beim Erhitzen eine Verbreiterung der Absorptionslinien ein, besonders für die starke Linie in Gelb. Bei Kalium-Didymiumnitrat bildet sich dabei eine neue

Linie. Bei Didymiumacetat, das sich unter Bildung eines basischen Salzes zersetzt, werden die Linien dicker.

Die Ammoniumsalze sind in der Lösung dissociirt. Dies hat für Chlorammonium FITTIG (LIEB. Ann. 128, pag. 179. 1863; Arch. Néerl. 6, pag. 95. 1871) nachgewiesen und DIBBITS (POGG. Ann. 150, pag. 260. 1873) genauer untersucht, für Ammoniumsulfat liegen Beobachtungen von BERZELIUS (Lehrbuch 1845. III, pag. 297) und G. J. MULDER (Bijdragen tot de Geschiedenis van het scheikundig gebonde water 1864, pag. 58) vor.

Die Dissociation bei höheren Temperaturen ergiebt sich daraus, dass, wenn man eine Lösung erhitzt, das Destillat alkalisch reagirt und dass, wenn man bei niederen Temperaturen einen indifferenten Gasstrom hindurchleitet, dieser eine kleinere oder grössere Menge freien Ammoniaks mit sich führt, dessen Auftreten an der Färbung von Lakmuspapier erkannt wird. Aus der Zeit (z), die verstreicht, bis die Färbung eintritt, lässt sich ein Schluss auf die Grösse der Zersetzung in der Lösung ziehen.

t	z	Nitrat	Sulfat	Oxalat	Acetat
0°	20 Min.	15 Min.	15 Min.	10 Min.	10 Min.
10°	15 „	15 „	5 „	5 „	4 „
20°	15 „	8 „	2 „	1 „	45 Sek.
30°	10 „	2 „	30 Sek.	30 Sek.	10 „
40°	5 „	1½ „	10 „	(*)	(*)
50°	3 „	30 Sek.	(*)		
60°	2 „	22 „			
70°	30 Sek.	(*)			
80°	(*)				

(*) Durch wenige Blasen Wasserstoff.

Demnach sind alle die obigen Salze bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und nimmt die Zersetzung mit steigender Temperatur t zu.

Saures schwefelsaures Ammmoniak und saures oxalsaures Ammoniak geben beim Kochen kein Ammoniak ab.

Aus quantitativen Messungen über die aus verschieden concentrirten, freilich stets sehr verdünnten, Lösungen übergehenden Mengen freien Ammoniaks ergab sich dann:

Der Werth von x, d. h. der Theil des Salzes, welcher in der bei ungefähr 100° kochenden Lösung in freies Ammoniak und freie Säure (oder saures Salz) zersetzt ist, ist für jedes Ammoniumsalz eine constante Grösse, die, wenigstens innerhalb der Versuchsgrenzen, vom Concentrationsgrade der Lösung unabhängig ist.

Diese constante Dissociationsgrösse beträgt bei 100° als Minimum:

für Chlorammonium . . .	0·062 %	für oxalsaures Ammonium . . .	6·7 %
„ salpetersaures Ammonium	0·072 %	„ essigsaures „ . . .	7·3 %
„ schwefelsaures „	1·1 %.		

LEEDS (Sill. J. [3] 7, pag. 197. 1874) hat eine Maximaltemperatur t zu bestimmen gesucht, unterhalb deren bei p proc. Lösungen keine Dissociation mehr wahrzunehmen war, indem er über Ammoniumsalzlösungen mit Alizarin getränktes Papier aufhing, er fand:

NH_4Cl	p 10·6	5·3	2·65	1·325	$(NH_4)_2SO_4$	p 45·62	22·81	11·40
	t 37·0	38·5	39·3	39·2		t 50·5	51·0	50·5

Ammoniumoxalat bei 7·5° gesättigt $t = -1°$, Ammoniumacetat bei 17° gesättigt $t = 55°$.

Gesättigte Lösungen von Alkalidicarbonaten zeigen folgende Spannungen (H. C. DIBBITS, Arch. néerl. 9, pag. 370. 1874; KOLBE, J. (2) 10, pag. 417. 1874):

Temp.	Kalium	Natrium	Ammonium	Wasser
15°	460 Millim.	120 Millim.	120 Millim.	0 Millim.
30°	—	282 „	212 „	70 „
40°	—	484 „	356 „	128 „
50°	—	750 „	563 „	187 „

Verbrennungserscheinungen.

Die Verbrennungstemperatur, d. h. diejenige Temperatur, die durch die Verbindung irgend eines Körpers mit Sauerstoff oder allgemeiner mit irgend einem andern Körper erzeugt wird, hängt eng mit den Erscheinungen der Dissociation zusammen.

Die Verbrennungstemperatur berechnet sich in folgender Weise. Q sei die Wärme, welche wir der Gewichtseinheit eines Körpers zuführen müssen, um ihn von 0^0 bis zum Siedepunkte t zu erhitzen und ihn bei diesem zu verdampfen, c die specifische Wärme des Dampfes, W die bei dem Verbrennen eines Aequivalentes eines Körpers mit einer entsprechenden Menge eines andern zu einem dritten vom Molekulargewicht M frei werdende Wärmemenge, T sei die Temperatur, welche durch die Verbrennung erzeugt wird, dann ist

$$Q + (T - t)c = \frac{W}{M},$$

woraus sich dann T ohne Weiteres berechnet. Für das Wasser würde sich so 6800^0 ergeben, dabei ist aber vorausgesetzt, dass der Wasserdampf bis zu dieser Temperatur nicht dissociirt ist.

Diese Berechnung ist indess nicht statthaft, da der Wasserdampf bei dieser Temperatur bereits dissociirt ist. Daher muss die Verbrennungstemperatur T dadurch bestimmt sein, dass der Druck der Gase, in die der Wasserdampf zerfällt, gleich ist der Dissociationstemperatur des Wasserdampfes bei derselben Temperatur T.

Deville (C. R. 64, pag. 72. 1867) stellt für binäre Verbindungen unter Berücksichtigung der Dissociation die Gleichung auf

$$\left[cx + \frac{ac' + bc''}{a + b}(1 - x)\right] T = Kx.$$

Hierin ist c die specifische Wärme der Verbindung, c' die specifische Wärme des Elementes mit dem Aequivalent a, c'' die specifische Wärme des andern Elementes mit dem Aequivalent b, T die Temperatur der Flamme und K die Verbindungswärme, x ist die Menge verbundenen, $(1 - x)$ zersetzten Stoffes.

Wir theilen im Folgenden einige Verbrennungstemperaturen mit. Deville und Wurtz fanden, dass die Verbrennungstemperatur von Wasserstoff und Sauerstoff weit unter 6800^0 liegt, ferner genügt die bei der Bildung von Chlorwasserstoff erzeugte Temperatur nicht, um Platin zu schmelzen, obgleich eine der oben angeführten Rechnung analoge 3500^0 ergeben hat.

Deville und Wurtz haben die erstere Temperatur auf calorimetrischem Wege mittelst Platins, das in einer Wasserstoffflamme geschmolzen und dann in Wasser gegossen wurde, zu bestimmen gesucht. Sie fanden ca. 2800^0, ohne indess dieser Zahl einen grossen Werth beizulegen.

Nach weiteren Versuchen liegt die Verbrennungstemperatur von $H_2 + Cl_2$ nicht weit über 1400^0, die von $H_2 + O$ reicht nicht über 2500^0 (Debray u. St. Claire-Deville, C. R. 64, pag. 67. 1867).

Bunsen hat die Verbrennungstemperatur aus den Drucken erschlossen, welche in Eudiometern bei der Verbrennung explosiver Gemische entwickelt werden unter Zuhilfenahme der beobachteten Wärmemengen.

Die folgende Tabelle enthält die von Bunsen (Pogg. Ann. 131, pag. 171—172. 1867) bestimmten Verbrennungstemperaturen. Die erste Columne enthält die Zusammensetzung des verbrannten Gemisches, die zweite die demselben zugemischte Menge eines anderen Gases, dem Volumen nach, die dritte die erzielte Temperatur.

$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	0·0000	3032^0	$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	1·256 N	2024^0
$\frac{2}{3}$H : $\frac{1}{3}$O	0·0000	2844^0	$\frac{2}{3}$H : $\frac{1}{3}$O	1·260 N	2024^0
$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	0·1080 O	2558^0	$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	1·715 O	1726^0
$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	0·6857 CO	2471^0	$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	2·1559 O	1460^0
$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	0·8554 O	2325^0	$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	3·1629 CO	1146^0
$\frac{2}{3}$CO : $\frac{1}{3}$O	1·0861 O	2117^0			

Später haben Berthelot und seine Schüler, sowie Mallard und le Chatelier sehr eingehende Untersuchungen über die Verbrennungstemperaturen, die bei der Verbrennung auftretenden Drucke etc. angestellt und in besonderen Werken niedergelegt.

Verbrennungspunkt.

Der Verbrennungspunkt, d. h. derjenige Punkt, bei dem ein Körper anfängt, sich mit Sauerstoff zu verbinden, oder allgemeiner, der Verbindungspunkt, bei dem irgend zwei Körper anfangen in Reaction zu treten, hängt gleichfalls eng mit der Dissociation zusammen.

Eine Verbrennung tritt ein, sobald der Zusammenhang, sei es der Sauerstoffmoleküle, sei es der Moleküle des verbrennenden Körpers so weit gelockert ist, dass sie ihren gegenseitigen Anziehungen folgen können. Es wird dies besonders dann stattfinden, wenn der betreffende Körper bereits eine beginnende Zersetzung erfahren hat.

Untersuchungen über den Verbrennungspunkt mit Sauerstoff sind von ALEXANDER MITSCHERLICH (Chem. Ber. 9, pag. 1171. 1876) ausgeführt worden, der jedoch nur die dazu zu verwendende Methode mitgetheilt hat. Er leitet bei Gasen das Gemisch durch ein in einem Bade erhitztes Rohr und bestimmt entweder, wann eine Explosion eintritt, oder ein Zersetzungsprodukt sich zeigt, oder endlich, wann Druckveränderungen auftreten. Bei leicht flüchtigen Körpern leitet man den Sauerstoff durch dieselben hindurch, nichtflüchtige oder schwerflüchtige Körper bringt man direkt in das Rohr, in dem die Verbrennung statt hat.

Nach BÖTTGER liegt die Entzündungstemperatur eines Gemisches von Sauerstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf bei 228°, daher explodirt ein solches beim Eingiessen von geschmolzenem Zinn.

Wir führen im Folgenden eine Reihe Körper auf, bei denen die Verbindungstemperatur t und die Zersetzungstemperatur τ (die erstere ist bei Dissociationen vom Druck abhängig und entspricht im Folgenden der Temperatur, bei der die Dissociationsspannung gleich dem Atmosphärendruck ist) relativ nahe an einander liegen.

	t	τ
Quecksilberoxyd	300	500
PdH	300	421
Na_2H	200	411
PdH	—	ca. 130.

Calciumcarbonat zersetzt sich bei ca. 800° und kaustischer Kalk und Kohlensäure vereinen sich erst bei Rothglühhitze.

Die Entzündungstemperatur des Schwefeläthers liegt beträchtlich höher als die des Schwefelkohlenstoffs, eine rothglühende, aber nicht brennende Kohle, in Aether getaucht, entzündet diesen nicht. Zieht man sie schnell heraus und taucht sie in Schwefelkohlenstoff, so fängt dieser an zu brennen (BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [3] 49, pag. 486. 1857).

Den Gang der Reduktion von Oxyden durch Wasserstoff und die Temperatur, bei welcher diese beginnt, hat W. MÜLLER-ERZBACH (POGG. Ann. 129, pag. 459. 1866; 133, pag. 336. 1868; 136, pag. 51. 1869; 153, pag. 3213. 1874) untersucht, indem er entweder in eine Röhre das Oxyd mit Wasserstoff zusammen einschloss oder einen Strom des Gases darüberleitete. Im ersten Falle wurden die Druckänderungen bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind x die im CuO noch vorhandenen Mengen an Sauerstoff nach Cbcm., y die auf einen Cbcm. vorhandenen Sauerstoffs in einer Viertelstunde aufgenommenen Wasserstoffmengen (ursprünglich waren 42·6 Cbcm. Sauerstoff vorhanden, welche sich in 21 Stunden mit Wasserstoff verbunden hatten).

$x =$	40·7	36·5	32·7	29·9	23·9	16·1	11·2	4·4
$y =$	0·17	0·27	0·17	0·18	0·13	0·064	0·09	0·08.

Nachdem also die Hälfte des Sauerstoffs entfernt ist, tritt eine sehr starke Abnahme in der Schnelligkeit der Wasserstoffaufnahme ein, eine Erscheinung, die auch andere Oxyde zeigen. Einen Grund hierfür aufzufinden, war noch nicht möglich, vielleicht, dass das metallische Kupfer um die Kupferoxydkörner eine schützende Hülle bildet.

Die Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxyd zeigt einen ähnlichen Gang (L. BELL, Chem. News 23, pag. 258 u. 267. 1871).

Auf dieser Thatsache beruht es auch, dass die Reduktion des Chlorkobalts mit Wasserstoff so schwierig zu Ende geführt werden kann, und dass die Beendigung der Oxydation von Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Quecksilber beim Erhitzen an der Luft so zeitraubend ist.

Reductionstemperaturen.

Kupferoxyd	135°	Bleioxyd	310—315°
Kupferoxydul	135	Bleisuperoxyd	155—160
Wismuthoxyd	360—440	Metazinnsäure	174
Cadmiumoxyd	250—260	Zinnsäure	200

Arsensäure	145°	Quecksilberoxyd, roth	230°
Arsenige Säure nicht zu beobachten		Kobaltoxyd	ca. 132
Antimonsäure	215	Kobaltoxyduloxyd	ca. 197
Antimonige Säure	über 360	Kobaltoxydul	ca. 326
Eisenoxyd	285	Nickeloxyd	195
Eisenoxyd, stark geglüht	360	Nickeloxydul	ca. 194
Mangansuperoxyd	202	Nickelsuboxyd	270
Manganoxyduloxyd	ca. 360	Silberoxyd	75
Manganoxydhydrat (Manganit)	280	Goldoxyd	62—85
Manganoxyd anfangende Rothgluth		Platinoxyd bei gewöhnlicher Temperatur.	
Quecksilberoxyd, gelb	127		

Je höher die Temperatur, desto schneller verläuft der Process. MÜLLER-ERZBACH fand, wie auch später von LUFF und WRIGHT übereinstimmend mitgetheilt ist, dass die ganz langsame Reduction des Kupferoxyds sogar erst unter 82° aufhört. Ist der Wasserstoff trocken, so liegt bei dem Eisenoxyd die Reductionstemperatur höher. Bei der Reduction gehen meist die höheren Oxydationsstufen zunächst in die niedrigeren über und diese bei gesteigerter Temperatur in das Metall. Stark geglüht haben die Oxyde meist höhere Reductionstemperaturen. Die Unterschiede in der Reductionstemperatur kann man benutzen, um einzelne Metalle zu unterscheiden und neben einander zu bestimmen (POGG. Ann. 136, pag. 51. 1869 u. 153, pag. 321. 1874).

Eng mit den Dissociationsphänomenen einerseits, mit Affinitätsphänomenen andererseits hängen die Vorgänge zusammen, bei denen man in einem Rohr ein Oxyd, etwa Eisenoxydul, mit einem reducirenden Gase, etwa Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder ein Metall, etwa Eisen oder Zinn (DESPRETZ, Ann. Chim. Phys. 43, pag. 222. 1842), mit einer oxydirenden Substanz, etwa Wasserdampf oder Kohlensäure, zusammenbringt. Bei derselben Temperatur findet dann eine Reduktion oder Oxydation statt (GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys. 1, pag. 33. 1832; REGNAULT, Ann. Chim. Phys. 68, pag. 372. 1847). Da bei der Reduktion von Eisenoxyduloxyd, etwa durch Wasserstoff, Wasserdampf gebildet wird, so muss sich ein Endzustand herstellen, bei dem neben dem Eisen, das im Ueberschuss vorhanden sein möge, ein bestimmtes Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf sich befindet. In gleich grossen und zugeschmolzenen Glasröhren, welche neben Wasserstoff ganz verschiedenartige Gemenge von Eisen und Eisenoxydul enthielten, beobachtete MÜLLER-ERZBACH beim Erhitzen zu gleich hoher Temperatur konstante Reste von Wasserstoff (POGG. Ann. 129, pag. 459. 1866 u. 133, pag. 236. 1868).

Man bestimmt nun meist die Spannkraft des gebildeten Wasserstoffs, wenn Wasserdampf in unendlicher Menge vorhanden ist, oder sich stets aus einem an das Rohr angeschmolzenen, mit Wasser gefüllten Gefäss neu bildet.

ST. CLAIRE-DEVILLE (C. R. 70, pag. 1105, 1201. 1870) ging bei seinen Versuchen von dem metallischen Eisen aus, das er mit Wasserdampf zusammen brachte, es bildet sich dann Eisenoxydul. Die folgenden Zahlen geben einen Theil seiner Resultate.

Es ist t die Temperatur des Eisens, e die Spannkraft des Wasserdampfes, h die Spannkraft des trockenen Wasserstoffs, d die Dichte des Wasserdampfes, h' und h'' die Spannkräfte des frei werdenden Wasserstoffs unter der Annahme berechnet, dass sie den Spannkräften oder den Dichten des Wasserdampfs proportional sind.

t	e	$d\,10^8$	h	h'	h''	$\frac{h}{e}$ gef.	ber.*)
200	4·6	489	95·9			20·85	23·07
	9·7	987	195·3	214·8	193·6	20·13	
265	4·6		64·2			13·96	14·01
	15·7		219·4			13·97	
360	4·6		40·4			8·78	8·11
	9·5	579	76·3	83·4	80·4	8·03	

*) Die berechneten Werthe sind von HORSTMANN (Chem. Ber. 4, pag. 635. 1871) aus den theoretischen Betrachtungen über Dissociation abgeleitet worden, sie stimmen recht gut mit den Versuchsergebnissen.

t	e	d 10^8	h	h'	h''	$\frac{h}{e}$ gef.	ber.
440	4·6		25·8			5·61	5·75
	10·1	1030	57·9	56·6	54·5	5·73	
860	4·6		12·8			2·87	2·08
	13·0	1312	23·9	36·8	34·3	1·84	
1040	4·6		9·2			2·00	1·65
	12·7	1281	19·1	25·4	24·1	1·50	
1600	4·6		5·1			1·11	1 06
	16·3	1626	11·7	35·1	17·0	0·72	

Aus der ersten Tabelle geht hervor, dass mit zunehmender Temperatur die Spannkraft des Wasserstoffs abnimmt, aus der zweiten, dass keine genaue Proportionalität zwischen den Tensionen des sich abscheidenden Wasserstoffs und des angewandten Wasserdampfs besteht, wie DEVILLE meinte; dagegen hat MÜLLER-ERZBACH (POGG. Ann. 144, pag. 625. 1871) darauf aufmerksam gemacht, dass nicht sowohl die Tensionen als vielmehr die bei niedrigen Temperaturen verhältnissmässig grösseren Dichten des Wasserdampfes in Betracht kommen.

Die Tension des Wasserstoffs ist ferner ganz unabhängig von der Menge etwa vorhandenen Wassers oder Eisens, vorausgesetzt, dass beide nur im Ueberschuss vorhanden sind.

Kohlensäure und Kohlenoxyd (DESPRETZ, Ann. Chim. Phys. 43, pag. 422. 1842) zeigen ein ganz analoges Verhalten wie Wasserstoff und Wasserdampf, auch in diesem Falle verlangsamen (W. MÜLLER-ERZBACH, POGG. Ann. 144, pag. 619. 1871) indifferente beigemischte Gase den Verlauf der Processe. Quecksilberdampf erwies sich trotz seines hohen specifischen Gewichts dem Wasserstoff gegenüber ganz unwirksam. E. WIEDEMANN.

Dünger.*) Man versteht darunter solche Materialien, welche bei ihrer Vermengung mit dem Boden erfahrungsmässig die Fruchtbarkeit desselben vorüber gehend erhöhen. Seitdem der Ackerbau einen Zweig menschlicher Thätigkeit

*) Literatur: Abkürzungen: A. J. = Agrikulturchemischer Jahresbericht, begründet 1858 durch ROB. HOFFMANN, jetzt herausgegeben von A. HILGER, Verlag von P. Parey in Berlin. In den Bänden mit unterbrochener Paginirung bezieht sich die Zahl für pag. auf den Abschnitt »Dünger«, selten auf »Boden«. B. C. = BIEDERMANN's Centralblatt fur Agrikulturchemie und rationellen Landwirthschafts-Betrieb, begründet 1872 durch BIEDERMANN, jetzt herausgegeben von MORITZ FLEISCHER, Verlag von Oskar Leiner in Leipzig. L. V. = Die landwirthschaftliche Versuchsstation, herausgegeben von F. NOBBE, Verlag v. P. Parey in Berlin. — 1) BERNARD PALISSY, Des sels divers et du sel commun. 2) DUHAMEL, vergl. KNOP, Agrikulturchemie (Leipzig 1868), pag. 572. 3) BACON, vergl. DAVY, Agrikulurchemie, Deutsche Uebersetz., Berlin 1814, pag. 25. 4) KUENHOLD, Oekonomisches Experiment. 5) FLORINUS (Pfalzgraf Franz Philipp), Oekonomus prudens et legalis (1702) I. 6) HOME, of agrikulture (1755). Preisgekröntes Werk. 7) MÜNCHHAUSEN, Hausvater 1769. 8) WALLERIUS, fundamenta agric. chemica (1761) Upsala, oder französ. Uebers.: Elements d'agric. physic. et chimique, 1766. 9) DE SAUSSURE, Recherches chimiques sur la vegetation, 1804. 10) v. SCHWERZ, Anleitung z. prakt. Ackerbau I (1823), pag. 32. 11) Sir HUMPHRY DAVY, Elemente der Agrikulturchemie, deutsch von F. WOLFF, Berlin 1814. 12) SPRENGEL, Lehre vom Dünger, Leipzig 1839. 13) LIEBIG, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie (Braunschweig). I. Aufl. 1840. 14) MULDER, Versuch einer allg. physiol. Chemie, deutsche Uebers. (Braunschw. 1844—51. 15) BOUSSINGAULT, Agron., chim. agricole I, pag. 1—64 (Paris 1860). 16) VILLE, Compt. rend. 35, pag. 464; 41, pag. 757; 57, pag. 270; CLOEZ, Compt. rend. 41, pag. 935. 17) BOUSSINGAULT, Agron., chimie agricole I (Paris 1860), pag. 154. 18) HAMPE, L. V. 9, pag. 157; 10, pag. 175. 19) P. WAGNER, L. V. 11, pag. 288. 20) DETMER, L. V. 14, pag. 248; L. V. 15, pag. 284. 21) CAILLETET, Compt. rend. 73, pag. 1476. 22) PFEFFER, Monatsber. Berl. Akad. 1873, pag. 784. 23) GODLEWSKI, Bot. Ztg. 1879. pag. 88. 24) HAMPE, L. V. 7, pag. 308; 8, pag. 225; 9, pag. 49; 10, pag. 186. 25) P. WAGNER, L. V. 11, pag. 287. 26) KOPP, Gesch. d. Chemie, Braunschweig 1845, III, pag. 43. 27) J. F. JOHN, Ueber die Ernährung der

bildet, wurden Erfahrungen über Düngemittel gemacht, und seit den ältesten Zeiten sind daher solche Materialien bekannt und alljährlich angewandt. Dahin

Pflanzen und den Ursprung der Pottasche, gekr. Preisschr.; Berlin 1819. 28) A. v. HUMBOLDT, in der Einleit. zu Ingenhouss über die Ernährung der Pflanzen, deutsch v. G. FISCHER, Leipzig 1798, pag. 9. 29) DE SAUSSURE, GILB. Ann. VI (1800), pag. 459—461. 30) WIEGMANN und POLSTORFF, Ueber die anorganischen Bestandth. d. Pflanzen etc., gekr. Preisschr. Braunschweig 1842. 31) EMIL WOLFF, Aschenanalysen, Berlin 1871 u. desgl. II. Theil, Berlin 1880. 32) WILL u. FRESENIUS, LIEB. Ann. 50, pag. 363 (1844). 33) FORCHHAMMER, J. pr. Ch. 36, pag. 385, 393. 34) Fürst zu SALM-HORSTMAR, Versuche über die Nahrung der Pflanzen, Braunschweig 1856; ferner J. pr. Ch. 46, pag. 193; 52, pag. 1; 54, pag. 129; 58, pag. 289; 61, pag. 148; 64, pag. 1. 35) W. KNOP, L. V. II, pag. 65; III, pag. 295. 36) KNOP, SACHSSE, SCHREBER, LEHMANN, L. V. 5, pag. 103. 37) LUCANUS, L. V. 8, pag. 146. 38) NOBBE, L. V. 7, pag. 320; 13, pag. 399. 39) LOEW, L. V. 21, pag. 389. 40) STOHMANN, LIEB. Ann. 121, pag. 320. 41) NOBBE und SIEGERT, L. V. 4, pag. 318. 42) LEYDHECKER, L. V. 8, pag. 177. 43) HAMPE, L. V. 9, pag. 64. 44) KNOP u. DWORCZAK, Verhandl. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1875 I, pag. 35. 45) KNOP, Der Kreislauf des Stoffes, Leipzig 1868, pag. 615. 46) J. SACHS, Flora 1862, pag. 52; Eperimental-Physiologie der Pflanzen (Leipzig 1865), pag. 150. 47) IS. PIERRE, Compt. rend. (1866). Bd. 63. pag. 374. 48) KREUZHAGE u. WOLFF, L. V. 30, pag. 161. 49) STÖCKHARDT, Chem. Feldpredigten (Leipz. 1851—53). 50) PETZHOLDT, Agrikulturchemie, Leipz. 1846. 51) G. KÜHN, L. V. Bd. 22. 52) DAVY, Agrik. Chemie, deutsch von WOLFF, Berlin 1814, pag. 328. 53) LIEBIG, Die Chemie in Anwend. etc. 8. Aufl. (1865) I, pag. 116, 130. 54) STÖCKHARDT, Chemische Feldpredigten I (Leipzig 1851), pag. 170. 55) H. v. MOHL, Dr. JUSTUS LIEBIG's Verhältniss zur Pflanzenphysiologie, Tübingen 1843. 56) M. J. SCHLEIDEN, Dr. J. LIEBIG und die Pflanzenphysiologie, Leipzig 1842. 57) G. WALZ, Mitth. aus Hohenheim, Heft III, Stuttgart 1857. 58) E. WOLFF, Mitth. aus Hohenheim, Heft IV: Die Mineralstöffler und Stickstöffler, Stuttgart 1858. 59) Briefliche Mittheil. des Herrn E. GÜSSEFELD an den Ref. 60) HEIDEN, Düngerlehre, II. Aufl. (Hannover 1881). 2. Bd. pag. 191. 61) E. WOLFF, praktische Düngerlehre, Berlin bei P. Parey; auch landw. Kalender v. MENTZEL u. v. LENGERKE. 62) E. WOLFF, prakt. Düngerlehre, 7. Aufl. pag. 84; L. V. Bd. 1, pag. 123. 63) TESDORPF, HOLDEFLEISS, B. C. 1881, pag. 586. 64) EMMERLING u. LOGES, B. C. 1882, pag. 300. 65) FITTBOGEN, B. C. 11 (1882), pag. 368. 66) MORGEN, B. C. 11 (1882), pag. 8. 67) ISID. PIERRE, Compt. rend. 49, pag. 286. 68) E. PETERS, A. J. 13/15, pag. 165. 69) NESSLER, A. J. 11/12, pag. 347. 70) BOUSSINGAULT, HEIDEN, Düngerlehre, II. Aufl. (1881). 2. Bd. pag. 66. 71) HOFMEISTER, ebendas. 72) BRETSCHNEIDER, A. J. 10, pag. 198. 73) BOUSSINGAULT, HEIDEN, Düngerlehre (l. c.), pag. 78. 74) HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG, ebendas., pag. 78. 75) G. KÜHN, R. BIEDERMANN und STRIEDTER, L. V. 12, pag. 114, 158. 76) JÜRGENSEN, HEIDEN, Düngerlehre (l. c. No. 70), pag. 43, 47, 99. 77) HOFMEISTER, ebendas., pag. 43. 78) REICHARDT u. WEDEL, ebendas., pag. 44. 79) HENNEBERG mit G. KÜHN, MÄRCKER, E. SCHULZE u. H. SCHULTZE, ebendas., pag. 44, 100. 80) LECOUTEUX, B. C. 1882, pag. 564. 81) BOUSSINGAULT bei HEIDEN (l. c. No. 70), pag. 47. 82) ROGERS, ebendas., pag. 48. 83) VOIGT u. HEIDEN, ebendaselbst, pag. 48, 51, 93. 84) GASSEND. B. C. 1882, pag. 640. 85) PETERMANN, B. C. Bd. 4 (1873), pag. 330. 86) ANDERSON, A. J. 7, pag. 241. 87) SERTINI, L. V. 15, pag. 2. 88) GIRARDIN, A. J. 5, pag. 167. 89) PETERMANN, B. C. 8 (1879), pag. 784. 90) Versuchsstat. Dahme, A. J. 6, pag. 142. 91) WEIN, A. J. 22, pag. 277. 92) GUYOT, B. C. 1878, pag. 867. 93) VÖLCKER, HEIDEN (l. c. No. 70), pag. 109. 94) BERGSTRAND, A. J. 13/15, pag. 169. 95) BREITENLOHNER, A. J. 11/12, pag. 394. 96) PETERMANN, B. C. 1882, pag. 462. 97) GROUVEN, A. J. 10, pag 171. 98) STOHMANN, A. J. 11/12, pag. 391. 99) KROCKER, A. J. 13/15, pag. 179. 100) A. VÖLCKER, A. J. 11/12, pag. 390. 101) BISCHOF, B. C. II. Bd. (1872), pag. 73; vergl. auch Jahrg. 1880, pag. 767. 102 A. SCHIMPER, bei HEIDEN (l. c. No. 70), pag. 219. 103) SOHXLET, Zeitschr. landw. Ver. Bayern, 1879, pag. 243. 104) C. ENGLER, Zeitschr. Ver. deutsch. Ingen. Bd. 27, pag. 205. 105) Kieler Versuchsstat., Originalmitth. des Ref. 106) VÖLCKER, A. J. 20, pag. 690. 107) NESSLER, A. J. 25, pag. 296. 108) FLEISCHER, B. C. 1881, pag. 295. 109) PETERMANN, B. C. 5. Bd. (1874), pag. 15. 110) HEINTZ, POGG. Ann. 77, pag. 267. 111) v. BIBRA, Chem.

gehören der Stallmist, Compost, die Jauche; ferner Asche, Kalk, Mergel, Schlamm. Wo sich in der Natur grössere Vorräthe leicht abzubauender Materialien ange-

---

Unters. über Knochen und Zähne, Schweinfurt 1844. 112) A. RÜMPLER, Die käuflichen Düngstoffe. II. Aufl., Berlin 1879. 113) PAUL WAGNER, Lehrb. d. Düngerfabrikation. Braunschweig 1877. 114) POHL, A. J. 23, pag. 337. 115) Originalmitth. des Ref. 116) W. COHN, A. J. 5, pag. 160. 117) ULBRICHT, A. J. 7, pag. 224. 118) ILIENKOFF, LIEB. Ann. 138, pag. 119. 119) KÖNIG und KIESOW, Landw. Jahrbücher 1873, pag. 107. 120) HIRZEL, A. J. 9, pag. 232. 121) HULWA, KROCKER, PETERS, P. WAGNER, PETERMANN, A. J. 16/17, pag. 24. 122) HELLRIEGEL, A. J. 5, pag. 177. 123) VOHL, A. J. 6, pag. 150. 124) STÖCKHARDT, A. J. 7, pag. 234. 125) Ders., A. J. 13/15, pag. 193. 126) KROCKER, A. J. 13/15, pag. 194. 127) A. J. 6, pag. 151. 128) MOSER, B. C. 8 (1879), pag. 721. 129) E. MEYER, LIEB. Ann. 112, pag. 80. 130) BORTIER, A. J. 1, pag. 179. 131) REICHARDT, A. J. 2, pag. 219. 132) STORER, B. C. 8 (1879), pag. 331. 133) J. KÖNIG, A. J. 23, pag. 337. 134) Kieler Versuchsstat., Originalmitth. des Ref. 135) PAYEN, DINGLER's polyt. J. 130, pag. 385. 136) MOSER, vergl. No. 128. 137) G. ROBERT, A. J. 20, pag. 691. 138) HELLRIEGEL, A. J. 5, pag. 176. 139) A. VÖLCKER, A. J. 11/12, pag. 399. 140) E. WOLFF, FUNKE, DITTMANN, L. V. 19, pag. 250, 267. 141) MUTH u. NESSLER, A. J. 10, pag. 201. 142) FARSKY, A. J. 24, pag. 247. 143) KARMRODT, A. J. 4, pag. 187. 144) LIEBIG, Die Chemie in Anwend. auf Agrik. und Physiol., 8. Aufl. (1865), 1. Thl., pag. 431. 145) WICKE, L. V. 8, pag. 306. 146) KRAUT u. KEMPER, A. J. 9, pag. 247. 147) TESCHENMACHER u. HERAPATH, A. J. 9, pag. 247. 148) BÄBER, A. J. 10, pag. 189. 149) KARMRODT, A. J. 5, pag. 170; 10, pag. 206; 11/12, pag. 400. 150) VÖLCKER, A. J. 7, pag. 229. 151) BOUSSINGAULT, A. J. 3, pag. 201. 152) HEIDEN, A. J. 13/15, pag. 190. 153) VÖLCKER, A. J. 11/12, pag. 190. 154) VÖLCKER, Landw. Jahrbücher 3 (1874), pag. 819, 155) A. VOGEL, A. J. 13/15, pag. 187. 156) AVERDAM, B. C. 1882, pag. 566. 157) ANDERSON, A. J. 3, pag. 196; 6, pag. 157. 158) NIEDERSTADT, L. V. 24, pag. 269. 159) HEIDEN, KROCKER u. A., A. J. 13/15, pag. 192. 160) VÖLCKER, A. J. 18/19, pag. 25. 161) Ders., A. J. 18/19, pag. 23. 162) O. POPP, LIEB. Ann. 155, pag. 351; 158, pag. 115. 163) W. TOD, L. V. 1 (1859), pag. 264. 164) MALAGUTI, A. J. 5, pag. 172. 165) HARDY, Compt. rend. 60, pag. 1044. 166) PAVESI u. ROTONDI, A. J. 16/17, pag. 21. 167) MOSER, vergl. No. 128. 168) VÖLCKER, A. J. 22, pag. 276. 169) WEIGELT, A. J. 23, pag. 336. 170) LIEBIG, A. J. 3, pag. 192. 171) BARRAL, A. J. 3, pag. 195. 172) JOHNSON, A. J. 3, pag. 195. 173) HELLRIEGEL, A. J. 5, pag. 176. 174) HAGUE, J. pr. Ch. 89, pag. 99. 175) WEINHOLD, L. V. 5, pag. 87. 176) KROCKER, v. GROTE, FITTBOGEN, DIETRICH, SCHULZ, A. J. 13/15, pag. 196. 177) P. WAGNER, A. J. 13/15, pag. 197. 178) C. GILBERT u. TZSCHUCKE, Zeitschr. analyt. Chemie 12, pag. 1. 179) SCHUMANN u. HEIDEN, A. J. 18/19, pag. 6. 180) A. VÖLCKER, A. J. 18/19, pag. 9—34. 181) CHERSON, B. C. 1881, pag. 498. 182) L. MEYN, Die natürlichen Phosphate, Leipzig 1873. 183) H. ERNI, A. J. 9, pag. 251. 184) ULEX, A. J. 9, pag. 240. 185) ULBRICHT, BRETSCHNEIDER, C. GILBERT, A. J. 10, pag. 182. 186) W. WICKE, J. f. Landw. 1859, pag. 268. 187) RITTHAUSEN, A. J. 7, pag. 226. 188) PHIPSON, J. pr. Ch. 87, pag. 124. 189) HUTTON, A. J. 13/15, pag. 204. 190) WOLFENSTEIN, L. V. 21, pag. 245. 191) NIEDERSTADT, Ber. 7, pag. 107. 192) FORBES, A. J. 8, pag. 241. 193) FRESENIUS, Ztschr. f. analyt. Chemie 6, pag. 407. 194) EICHHORN, WICKE, DIETRICH u. KÖNIG, PETERSEN, A. J. 10, pag. 186. 195) C. A. STEIN, Beilage zu Bd. 16 (1868) der Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in den preuss. Staaten; auch J. f. Landw. 1870, pag. 127; 1871, pag. 219; 1872, pag. 316. 196) SCHWACKHÖFER, A. J. 13/15, pag. 197. 197) F. BENTE, J. f. Landwirthsch. 22 (1874), pag. 534. 198) A. MILLOT u. F. CONVERT, A. J. 16/17, pag. 27. 199) NIVOIT, Compt. rend. 79, pag. 256. 200) W. HOFFMEISTER, Landw. Jahrb. 4, pag. 435. 201) PICCARD, B. C. 4 (1873), pag. 69. 202) MEUSEL, A. J. 16/17, pag. 31. 203) WOLF u. MOSER, A. J. 18/19, pag. 45. 204) HANAMANN, A. J. 20, pag. 688. 205) PÉNEAU, A. J. 18/19, pag. 8. 206) HOSÄUS, A. J. 13/15, pag. 204. 207) KARMRODT, A. J. 3, pag. 180, 208) STOKLASA, L. V. 25, pag. 291. 209) NIVOIT, B. C. 1878, pag. 790. 210) BOBIERRE, Compt. rend. 73, pag. 1361. 211) DUCHESNE, B. C., Bd. 1 (1872), pag. 200. 212) PICCARD, A. J. 9, pag. 244. 213) L. MEYN, J. f. Landwirthsch. 27 (1879), pag. 411. 214) E. PETERS, A. J. 16/17, pag. 23. 215) KROCKER, KARMRODT, A. J. 16/17, pag. 23. 216) WAGNER's Jahresber. d. chem. Technol.

häuft fanden, sei es als ein Produkt geologischer oder biologischer Prozesse, welche pflanzenernährende Substanzen einschlossen, blieb die düngende Wirkung

---

1874, pag. 390. 217) B. C. 1882, pag. 796. 218) MÄRCKER, B. C. 1882, pag. 490. 219) A. MILLOT, Ber. 8, pag. 187. 220) ERLENMEYER, LIEB. Ann. 194, pag. 187. 221) ERLENMEYER, Ber. 14, pag. 1869. 222) C. F. MEYER, Ztschr. analyt. Chem. 19, pag. 145, 309. 223) R. JONES, L. V. 14, pag. 77. 224) BRUNNER, L. V. 27, pag. 325. 225) P. WAGNER, Düngungsfragen (Darmstadt 1884), pag. 57. 226) NÖLLNER, J. pr. Chem. 102, pag. 459. 227) R. WAGNER, WAGNER's Jahresber. chem. Technol. 1869, pag. 248. 228) DRECHSLER, J. f. Landwirthsch. 27, pag. 1, 9. 229) W. WICKE, A. J. 9, pag. 249. 230) A. PETERMANN in Gembloux, briefliche Mittheil. an den Ref. 231) K. WALTER, DINGLER's polyt. J., Bd. 230 (1878), pag. 413, 485. 232) THOMAS u. GILCHRIST, WAGNER's Jahresber. chem. Technol. 1880, pag. 337. 233) FLEISCHER, Deutsche landw. Presse 1884, No. 44. 234) PRECHT, Die Salzindustrie von Stassfurt (Stassfurt 1883). 235) F. BISCHOF, Die Steinsalzwerke von Stassfurt (Halle 1875). 236) M. MÄRCKER. Ztschr. landw. Centr. Ver. Prov. Sachsen 1874, No. 8, pag. 195. 237) OSCAR CORDEL, A. J. 10, pag. 194. 238) J. LEHMANN, A. J. 10, pag. 196. 239) HAMMERBACHER, A. J. 16/17, pag. 55. 240) FARSKY, A. J. 24, pag. 246. 241) H. PRECHT, Ber. 14 (1881), pag. 2138. 242) NESSLER, A. J. 23, pag. 336. 243) STORER, A. J. 16/17, pag. 63. 244) P. WAGNER u. RUPPRECHT, A. J. 18/19, pag. 35. 245) STOHMANN, A. J. 11/12, pag. 403. 246) LECHATELIER u. LEON DURAND-CLAGE, B. C. 4 (1873), pag. 14. 247) MOSER, A. J. 22, pag. 275. 248) Versuchsstat. Münster, B. C. 10 (1881), pag. 565. 249) PETERMANN, A. J. 25, pag. 294. 250) PAVESI u. ROTONDI, A. J. 16/17, pag. 65. 251) PETERMANN, B. C. 1 (1872), pag. 146. 252) NESSLER, A. J. 9, pag. 261. 153) BIRNBAUM, Wie und womit soll man düngen? Mainz 1863. 254) JUL. LEHMANN, A. J. 10, pag. 208. 255) HULWA, Landw. Centralbl. f. Deutschl. 11 (1863), pag. 417. 256) Original-Mitth. des Ref. 257) DIETRICH, A. J. 5, pag. 181. 258) E. WEIN, Ztschr. landw. Ver., Bayern 1878, pag. 401. 259) KRAUT, A. J. 23, pag. 335. 260) DONATH, A. J. 16/17, pag. 63. 261) J. KÖNIG, B. C. 11 (1882), pag. 567. 262) KRAUT, A. J. 2, pag. 219, 222. 263) K. MÜLLER, A. J. 25, pag. 293. 264) BENTE, B. C. 1882, pag. 489. 265) EMMERLING, A. J. 16/17, pag. 69. 266) J. KÖNIG, A. J. 18/19, pag. 4. 267) DIETRICH, A. J. 16/17, pag. 69. 268) DIETRICH, A. J. 10, pag. 210. 269) E. WOLFF, A. J. 8, pag. 242. 270) STÖCKHARDT, A. J. 10, pag. 209. 271) Abhandlungen z. geol. Specialkarte v. Preussen und den Thüringisch. Staaten; Berlin, Verlag d. Neumann'schen Kartenhandlung. 272) FLEISCHER, Thätigk. d. Centr. Moorcommission (Berlin 1882), pag. 146. 273) FLEISCHER, Landw. Jahrb. 12 (1873), pag. 215. 274) ZÖLLER, A. J. 2, pag. 216. 275) J. KÖNIG, B. C. 1881, pag. 854. 276) Versuchsst. Kiel, B. C. 11 (1882), pag. 639; 1883, pag. 702. 277) E. SCHULZE, B. C., 10. Bd. (1876), pag. 241. 278) R. HOFFMANN, A. J. 2, pag. 217. 279) TOD, A. J. 2, pag. 218. 280) SIEGERT, A. J. 4, pag. 179. 281) PINCUS, A. J. 4, pag. 180. 282) E. PETERS, A. J. 5, pag. 163. 283) KREUSLER, A. J. 13/15, pag. 227. 284) HENNEBERG, J. f. Landwirthsch. 1872, pag. 482. 285) POTT, L. V. 16, pag. 196. 286) WICKE, A. J. 18/19, pag. 41. 287) KURMANN, A. J. 18/19, pag. 48. 288) SIEGERT, A. J. 5, pag. 163. 289) E. PETERS, A. J. 8, pag. 256. 290) FLEISCHER, SALFELD, Protoc. d. 18. Sitz. Centr. Moorcommission, Berlin 1884, pag. 6, 14, und Hannover'sche Land- und Forstwirthsch. Ztg. 1885, No. 10, 12, 13. 291) A. MAYER, VAN PESCH u. CLAUSNITZER, B. C. 11 (1882), pag. 82. 292) SCHREINER, Deutsche landw. Presse 1883, No. 50, pag. 318. 293) SALFELD, Protoc. d. 15/16. Sitz. Centr. Moorcommission, Berlin 1882, pag. 39. 294) FLEISCHER, Protoc. d. 14. Sitz. Centr. Moorcommission, Berlin 1881, pag. 45. 295) HOLDEFLEISS, Landw. Jahrb. 1877, Suppl., pag. 159. 296) FLEISCHER, Landw. Jahrb. 12 (1883), pag. 129, 186. 297) KISSLING, Landw. Jahrb. 12 (1883), pag. 193. 298) FLEISCHER, Deutsche landw. Presse 1883, No. 42, Beilage. 299) SCHREINER, Ztschr. landw. Ver. Bayern, 1883, pag. 647. 300) WEBSKY, J. pr. Chem. 92, pag. 65. 301) KREUSLER, A. J. 13/15, pag. 35. 302) J. KÖNIG, A. J. 16/17, pag. 14 (Abschn. Boden); pag. 69 (Abschn. Dünger). 303) Weender Versuchsst., A. J. 16/17, pag. 16. 304) ALBERTI, HEMPEL, MAACK, STÖVER, A. J. 16/17, pag. 16. 305) G. THOMS, L. V. 19, pag. 423. 306) Versuchsst. Hildesheim, A. J. 18/19, pag. 10. 307) VOHL, A. J. 2, pag. 214. 308) HELLRIEGEL, A. J. 2, pag. 215. 309) ROB. HOFFMANN, A. J. 6, pag. 145. 310) NESSLER, A. J. 11/12, pag. 369; 20, pag. 20; 21, pag. 27.

derselben nicht lange verborgen. Der Guano wurde von den Eingeborenen Perus schon im 12. Jahrhundert und wahrscheinlich viel früher als Dünger bezeichnet

311) v. SCHWARZ, A. J. 21, pag. 27. 312) PETERMANN, A. J. 23, pag. 21. 313) FLEISCHER, B. C. 12 (1883), pag. 368. 314) ARNOLD, B. C. 10 (1881), pag. 589. 315) WATTENBERG, B. C. 10 (1881), pag. 711. 316) LENNÉ, B. C. 11 (1882), pag. 785. 317) J. KÖNIG u. DEICHMANN, B. C. 11 (1882), pag. 150. 318) Versuchsstat. Bonn, Deutsche landw. Presse 1883, pag. 161. 319) BREUNLIN, A. J. 3, pag. 186. 320) Kieler Versuchsstat., Originalmitth. des Ref. 321) PAVESI u. ROTONDI, A. J. 16/17, pag. 66. 322) E. SCHULZE, A. J. 18/19, pag. 54. 323) STORER, A. J. 23, pag. 338. 324) E. WOLFF's Tabellen in MENTZEL und v. LENGERKE's landw. Kalender. 325) Kieler Versuchsstat., Originalmitth. des Ref. 326) J. KÖNIG, B. C. 7. Jahrg. (1878), pag. 791. 327) KARMRODT, A. J. 7, pag. 241. 328) NESSLER, A. J. 11/12, pag. 400. 329) Versuchsstat. Tharandt, vergl. No. 361. 330) ROB. HOFFMANN, A. J. 3, pag. 185. 331) Versuchsstat. Wien, A. J. 16/17, pag. 66. 332) Versuchsstat. Kiel, Originalmitth. des Ref. 333) W. COHN, Die käuflichen Düngemittel (Berlin 1883), pag. 11. 334) ROB. HOFFMANN, A. J. 3, pag. 182—185. 335) NESSLER, A. J. 11/12, pag. 400. 336) GERLACH, A. J. 13/15, pag. 223. 337) SCHUMANN, L. V. 15, pag. 230. 338) HULWA, B. C. 7 (1875), pag. 218. 339) P. WAGNER, B. C. Bd. 4 (1873), pag. 336. 340) O. KOHLRAUSCH, A. J. 16/17, pag. 55. 341) KRAUCH, J. f. Landwirthsch. 1882, pag. 273. 342) J. KÖNIG, B. C. 1878, pag. 791. 343) MÄRCKER, L. V. 15, pag. 233. 344) HOFFMANN, vergl. 334. 345) ANDERSON, A. J. 4, pag. 198. 346) VÖLCKER, A. J. 8, pag. 254. 347) E. PETERS, A. J. 8, pag. 254. 348) PAVESI u. ROTONDI, A. J. 16/17, pag. 66. 349) AD. MAYER u. CLAUSNITZER, B. C. 11 (1882), pag. 852. 350) Versuchsstation Tharandt, A. J. 1, pag. 188. 351) KARMRODT, A. J. 3, pag. 182. 352) PHILIPPAR, A. J. 18/19, pag. 49. 353) Versuchsstat. Kiel, Originalmittheil. des Ref 354) NESSLER, A. J. 11/12, pag. 363. 355) HELLRIEGEL, A. J. 3, pag. 202. 356) GIRARDIN u. MARCHAND, Compt. rend. 50, pag. 273. 357) WICKE, A. J. 10, pag. 202. 358) MOSER, B. C. 8 (1879), pag. 721. 359) Kieler Versuchsstat., Originalmitth. des Ref. 360) STÖCKHARDT, chem. Feldpredigten (Leipzig 1851) I, pag. 193. 361) Versuchsstat. Tharandt, A. J. 1, pag. 186—188. 362) Versuchsstat. Kiel, Originalmitth. des Ref. 363) LINTNER, A. J. 8, pag. 252. 364) PETERMANN, B. C. 10 (1881), pag. 590. 365) PETERMANN, B. C. Bd. 7 (1875), pag. 306. 366) Versuchsstat. Münster, A. J. 24, pag. 251. 367) Versuchsstat. Salzmünde, A. J. 5, pag. 164. 368) J. NESSLER, A. J. 5, pag. 167. 369) FESCA, A. J. 16/17, pag. 68. 370) KARMRODT, A. J. 4, pag. 178. 371) R. HOFFMANN, A. J. 5, pag. 166. 372) Kieler Versuchsstat., Originalmittheil. des Ref. 373) R. HOFFMANN, A. J. 4, pag. 178. 374) E. MUTH, A. J. 11/12, pag. 401. 375) J. NESSLER, A. J. 11/12, pag. 401. 376) LORY, A. J. 16/17, pag. 68. 377) KREUSLER, A. J. 13/15, pag. 223 378) HEMPEL u. ALBERTI, A. J. 16/17, pag. 68. 379) LICHTENSTEIN, A. J. 10, pag. 208. 380) BROCKHOFF, A. J. 20, pag. 692. 381) VINCENT, WAGNER's Jahresber. chem. Technol. 1877, pag. 376; 1878, pag. 544. 382) KISIELINSKI, B. C. 11 (1882), pag. 57. 383) R. HOFFMANN, A. J. 6, pag. 143. 384) BRETSCHNEIDER, A. J. 3, pag. 186. 385) R. HOFFMANN, A. J. 7, pag. 233. 386) v. GOHREN, A. J. 7, pag. 233. 387) COLIOT, B. C. 1881, pag. 566. 388) STROHMER, A. J. 25, pag. 295. 389) Marquis D'HAVRINCOURT, B. C. 1882, pag. 299. 390) Kieler Versuchsstat., Originalmitth. des Ref. 391) BECKER, A. J. 11/12, pag. 397. 392) BREITENLOHNER, A. J. 11/12, pag. 396. 393) STOHMANN, A. J. 11/12, pag. 391. 394) P. WAGNER, Chemiker-Zeitung 1884, No. 37. 395) G. LOGES, Chemiker-Zeitung 1884, No. 97. 396) KJELDAHL, Ztschr. f. analyt. Chemie 22, pag. 366. 397) HEFFTER, HOLLRUNG, MORGEN, Chemiker-Zeitung 1884, No. 25. 398) A. PETERMANN, B. C. 10 (1881), pag. 12. 399) H. PELLET, B. C. 12 (1883), pag. 562, 400) PAUL WAGNER, Chemisches Centralblatt 1883, pag. 111. 401) HOLDEFLEISS, B. C. 1883, pag. 849. 402) MÄRCKER, HEIDEN, B. C. 1883, 582. 403) NESSLER, B. C. 12 (1883), pag. 705. 404) A. PETERMANN, B. C. 11 (1882), pag. 454. 405) TROSCHKE, B. C. 13 (1884), pag. 670. 406) KÖNIG, B. C. 1884, pag. 520. 407) DEHERAIN und GAYON, B. C. 1884, pag. 366, 368. 408) SCHEIBLER, DINGLER's polyt. J. 253, pag. 163, 204; 251, pag. 191. 409) Dr. LORENZ in Rendsburg, Privatmitth. an den Ref. 410) STROHMER, B. C. 1884, pag. 210. 411) LESNE, B. C. 1884, pag. 210. 412) E. WOLFF, Deutsche landw. Presse 1884, No. 44 u. 45. 413) HOLDEFLEISS u. HERTER, B. C. 1884, pag. 87. 414) EMMERLING, Landw. Wochenbl. für

und angewandt, und ebenso ist die düngende Kraft salpeterreicher Erden den Bewohnern Indiens, Aegyptens, Spaniens längst bekannt. Besonders wurde aber die Zahl der Düngemittel vergrössert durch die Forschung und Speculation über die Ursache der Wirksamkeit des Düngers. Die verschiedenen Theorien, welche aufgestellt wurden, um diese zu erklären, haben stets einen gewissen Einfluss ausgeübt auch auf die Ansichten der praktischen Landwirthe, so dass bald diese, bald jene Düngemittel im Sinne der herrschenden Theorien bevorzugt wurden. Die Forschung hat sich aber von dem Augenblick an, wo sie einen exacteren Weg einschlug, noch besonders dadurch nützlich erwiesen, als sie diejenigen Bestandtheile kennen lehrte, von denen die Wirkung des Düngers abhängt, und damit zugleich einen grossen Kreis neuer Düngemittel aufschloss, indem viele in der Natur vorkommende Materialien, welche dieselben Bestandtheile enthielten, nach geeigneter Vorbereitung sich zu dem gleichen Zwecke verwenden liessen. Eine neue Industrie, die Fabrikation der künstlichen Düngemittel, ist aus jenen experimentellen Studien der Pflanzenphysiologen und Agrikulturchemiker hervorgegangen.

Da unsere heutigen Begriffe von den wirksamen Bestandtheilen und dem Werth der Düngemittel das Resultat sind langwieriger wissenschaftlicher Kämpfe, so wird es am Platze sein, hier einen gedrängten Ueberblick über die geschichtliche Entwicklung jener Begriffe als Grundlage für die nähere Betrachtung der einzelnen Düngemittel zu geben.

Geschichtliche Entwicklung der Düngerlehre. Als einer der ersten, welcher seine Ansichten über die Wirkung des Stalldüngers bestimmter aussprach ist BERNARD PALISSY (1) (1510—1590) von Chapelle-Biron zu nennen, welcher behauptete, dass das Wirksame des Mistes auf seinem Gehalt an löslichen Salzen beruhe. Er wurde Begründer der sogen. Salztheorie, nach welcher Salze als Pflanzennahrung angesehen wurden. Namentlich galt der Salpeter (resp. das Nitrum der Alten, das mit dem heutigen Begriff von Salpeter nicht gleichbedeutend ist) als die Seele aller Vegetation. Dagegen betrachtete VAN HELMONT (1575—1644) das Wasser als den eigentlichen Grundstoff der animalischen und vegetabilischen Substanzen und begründete damit die Wassertheorie, welche von bedeutendem Einfluss war. Diese Theorie hatte ihre Berechtigung, da überall die wohlthätigen Wirkungen des Wassers auf den Pflanzenwuchs zu Tage treten. VAN HELMONT zog einen Weidenzweig von 5 Pfund Gewicht in Erde durch tägliches Begiessen mit Regenwasser bis zu einem Gewicht von 164 Pfund auf, während die Erde nur um ein Geringes abnahm. Der Boden erschien für die Ernährung nebensächlich und nur als feste Grundlage nothwendig. Die Wassertheorie erreichte später ihren Höhepunkt in DUHAMEL DU MONCEAU (1700—1782), dem es gelang (2), verschiedene Bäume in filtrirtem Seinewasser aufzuziehen. Er kann somit auch der Begründer der für die Pflanzenphysiologie so wichtigen Wasserculturmethode genannt werden. Es war wohl z. Th. eine Folge dieser Theorie, dass man dem Wasser als Culturmittel eine grössere Beachtung als bisher schenkte, besonders in England, wo die künstliche Bewässerung schon im 17. Jahrhundert von Lord BACON (3) empfohlen worden war. Der Wassertheorie trat aber schon frühzeitig eine Erdtheorie entgegen, welche den Boden als die eigentliche Nahrung der Pflanzen betrachtete. Sie wurde begründet durch JETHRO TULL, welcher lehrte, dass fein zertheilte Erde Pflanzennahrung sei. Aus dem Bestreben, diese Erde den Pflanzen in genügender Menge zuzuführen, entsprang seine Erfindung der Drillcultur (1701). Die Erdtheorie war den Praktikern besonders sympathisch, da sich durch sie der günstige Einfluss der Bodenlockerung und der seit Ende des 17. Jahrhunderts erfolgten Einführung der Hackfrüchte auf die Bodencultur erklärte. Viel geringeren Erfolg hatten jene

---

Schleswig-Holstein 1883, No. 6, 7, 8, 9. 415) E. HEQUET D'ORVAL u. A. PAGNOUL, B. C. 1884, pag. 92. 416) E. WOLFF, Deutsche landw. Presse 1884, No. 76. 417) v. ECKENBRECHER, Tageblatt Magdeburger Naturf. Vers. (1884), pag. 278. 418) THIBAULT, Compt. rend. 79, pag. 384. 419) SCHUCHT, LOGES u. Ref., Chemiker Ztg. 1885, No. 16. 420) LECHARTIER, B. C. 14 (1885), pag. 163. 421) SPIESS, B. C. 3 (1873), pag. 375. 422) H. GRUNER, Gewinnung u. Verwerthung phosphorsäurehaltiger Düngemittel, Berlin 1885.

Bemühungen aufzuweisen, welche auf die Erkennung der wirksamen Principien des Düngers hinzielten. Die Oeltheorie, als deren Vertreter KUENHOLD (4) (1737) genannt wird, erkennt die Ursache der Fruchtbarkeit der Felder in der Gegenwart eines gewissen, aus dem Dünger im Boden durch Gährung entstehenden Erdfettes, *humor oleum* oder *unctuosum*.

Neben der Oeltheorie, und wahrscheinlich älter als diese, entwickelte sich die sogen. Salpetertheorie. Das »Nitrum«, dem bald Asche, bald Kalk zugesetzt wurde, stand als eine die Fruchtbarkeit erhöhende Substanz schon früh im Ansehen. KARL I. liess in England schon 1625—49 Feldversuche mit Salpeter ausführen. Auch der Werth der Asche als Düngemittel war bekannt. Bemerkenswerth ist aber, dass FLORINUS (5) ausspricht, dass die Asche aus Kornstoppeln auch dem Kornacker am Besten werde zu Statten kommen. Als ein neuer Faktor der Düngerwirkung wird in jenem phlogistischen Zeitalter eine innere Gährung und die sie begleitende Wärme, das fixe Feuer erwähnt, insbesondere von HOME in Edinburg (6), dessen Theorie (sogen. Feuertheorie) dann weiter durch MÜNCHHAUSEN (7) zu einer Dunsttheorie ausgebildet wurde, nach welcher die dem Boden entsteigenden, im Meere niedergeschlagenen und von hier durch die Kraft des Feuers wieder an die Oberfläche getriebenen Dünste die Fruchtbarkeit der Erde anregen sollten. Besser lehnte sich an die Vorstellungen der Praxis die noch in die Gegenwart hereinragende Humustheorie an, welche längere Zeit die Herrschaft behauptete. Bestimmtere Andeutungen dieser Theorie, nach welcher eine im Boden enthaltene fetthaltige Substanz, der Humus, Theil nehme an der Ernährung der Pflanzen, finden sich zuerst bei WALLERIUS (8), dessen Vorstellungen jedoch durch die ältere Dunsttheorie noch getrübt sind. Erst nach dem Sturz der Phlogistontheorie, welcher eine Reihe hochwichtiger Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Luft und der Betheiligung derselben an den Assimilationsprozessen im Gefolge hatte (PRIESTLEY, INGENHOUSS, SENNEBIER, DE SAUSSURE, HASSENFRATZ u. A.), konnte sich der lebensfähige Keim der Humustheorie vollkommener entwickeln. Sie findet eine wissenschaftliche Begründung durch DE SAUSSURE (9), welcher die Bedeutung des Humus theils darin erkennt, dass derselbe sich unter Bildung der für die Pflanze nothwendigen Kohlensäure zersetzt, theils darin, dass sich in den löslichen Extractivstoffen die Grundstoffe der Pflanzenaschen vorfinden. Ohne wesentlich Neues hinzuzufügen, wird ALBRECHT THAER (Grundsätze der rationellen Landwirthschaft, Berlin 1810), der Hauptrepräsentant der neuen Lehre, indem er dieselbe in den Kreisen der Praxis und seiner zahlreichen Schüler befestigt. Sehr klar wird die Humustheorie in dem Werke v. SCHWERZ (10) entwickelt. Die Erde hat nur die Bedeutung eines festen Standortes der Wurzeln und darin, dass sich in ihren Poren die Lebensnahrung der Pflanze, die humosen Theilchen, hervorgehend aus der Verwesung abgestorbener Organismen, aufspeichern. Die humosen Theilchen werden unter Mitwirkung des Wassers aufs Feinste zertheilt von den Sauggefässen der Wurzeln aufgenommen.

Durch eine Reihe physikalischer Eigenschaften, sein Aufsaugungsvermögen für Wasser und die Absorption des Wasserdampfs aus der Luft, sein Erwärmungsvermögen wird der Humus für das Pflanzenleben noch bedeutungsvoller. Bekannte Düngemittel, wie Asche, Kalk wirken nur indirekt, indem sie als Reizmittel dienen, oder den Humus besser lösen, und eine saure, schädliche Humusart, die sich im stauenden Wasser öfters bildet, abstumpfen. Charakteristisch für die reinen Humustheoretiker ist ihre vollkommene Verkennung der wahren Bedeutung der Mineralstoffe des Bodens, welche auch in den Aschen der Pflanzen wiedergefunden werden. Weniger negirend verhält sich in dieser Beziehung HUMPHRY DAVY (11), welcher jedoch ebenfalls die Hauptnahrung der Pflanze in den in Zersetzung begriffenen animalischen und vegetabilischen Substanzen erkennt und deshalb als ein Vertreter der Humustheorie betrachtet wird. Doch finden sich in seinem Werke schon die näheren Bestandtheile des Erdreiches und der Pflanzenaschen eingehend erörtert.

Inzwischen waren zahlreiche Erfahrungen gemacht worden, welche lehrten, dass der Stickstoff einen wesentlichen Bestandtheil der Pflanzen und des Düngers bilde. Da der Humus aber als eine organische Substanz angesehen wurde, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielt, so vermochte die Humustheorie nicht zu erklären, auf welche Weise sich die Pflanzen mit Stickstoff versorgen. Die Stickstofffrage trat jetzt in den Vordergrund, welche bald eine Vermittlung mit der Humustheorie, bald sich vollständig von derselben zu emancipiren suchte. Da die letzteren Bestrebungen sich Geltung zu schaffen wussten, so wurde

durch sie besonders das bisherige Ansehen der Humustheorie aufs Tiefste erschüttert, gegen welche übrigens, z. B. von SPRENGEL (12) auch geltend gemacht worden war, dass manche fruchtbare Erden nur wenig Humus enthalten. Die Ernährung der Pflanzen mit Stickstoff suchte man auf verschiedenen Wegen zu erklären. Die ungezwungenste Annahme war eine Ernährung auf Kosten der in den Boden gelangenden stickstoffhaltigen Reste und Zersetzungsprodukte pflanzlichen und thierischen Ursprungs, welche von GAZZERI (1819), SPRENGEL (l. c.) gemacht wurde. Der von PRIESTLEY herrührenden Angabe, dass die Pflanzen den gasförmigen Stickstoff der Atmosphäre absorbiren können, wurde zwar von TH. DE SAUSSURE widersprochen, doch wurde sie, so lange die exacte Widerlegung fehlte, noch von Vielen benützt, um über die Schwierigkeiten der Frage leichter wegzukommen. LIEBIG (13) wies zuerst auf eine neue atmosphärische Quelle für die Stickstoffernährung der Pflanzen hin, nämlich auf den Ammoniakgehalt der Luft. Ist dieser auch nur gering, so fliesst er mit dem Regenwasser den Pflanzen doch häufig zu. Theoretische Gründe, die grosse Fähigkeit des Ammoniaks organische Verbindungen zu bilden, liessen diese Substanz ebenfalls als einen geeigneten Pflanzennährstoff erscheinen. Die Wirkung der Jauche und anderer Düngemittel wurde dadurch erklärt, dass sie Ammoniak in concentrirter Form oder solche Substanzen enthielten, welche durch Zersetzung Ammoniak bildeten. Dem Humus wird von LIEBIG eine indirekte Betheiligung (Kohlensäurebildung) bei der Pflanzenernähruug zugesprochen, da eine direkte Aufnahme wegen der Schwerlöslichkeit desselben in Wasser für bedeutungslos erklärt werden musste. MULDER (14) suchte die Humusverbindungen wieder in ihre Rechte als Pflanzennährmittel einzuführen, verfuhr jedoch in seinen Schlüssen und Voraussetzungen zu wenig kritisch. Anzuerkennen ist sein Bestreben, die Natur der Humuskörper näher aufzuklären. Es kommen im Boden eine Anzahl von solchen vor (Ulminsäure, Huminsäure, Geïnsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure), welche die Rolle mehrbasischer Säuren spielen, sich in Folge dessen mit Ammoniak und mit den für das Pflanzenleben erforderlichen Mineralbasen vereinigen. Diese humussauren Salze wandern nach MULDER in die Pflanze ein und liefern, indem sie ausser Ammoniak auch mineralische Basen enthalten, eine sehr vollständige Pflanzennahrung. Die Hauptquelle für Ammoniak bildet aber der freie atmosphärische Stickstoff, welcher in Berührung mit den faulenden Substanzen des Bodens (durch nascirenden Wasserstoff) sich in Ammoniak verwandle. Eine reiche Quelle für Ammoniak finde sich auch im Dünger und in der Jauche. Die Anwendung des damals zuerst auf dem Markt auftretenden Guanos wird daher von MULDER als eine Verschwendung verurtheilt.

Bei der Unsicherheit der Voraussetzungen, auf welchen diese Theorien noch zum Theil beruhten, mussten eine besondere Bedeutung erlangen die Untersuchungen BOUSSINGAULT's, welcher die fundamentalen Fragen unter fortwährender Verbesserung der Methoden in wahrhaft exacter Weise behandelte. BOUSSINGAULT (15) hat durch mehrere Versuche den bestimmten Nachweis geführt, dass der atmosphärische Stickstoff von den Pflanzen nicht assimilirt wird. Den Einwendungen von VILLE (16) wird heute mit Rücksicht auf die exacte und vollkommene Bestätigung, welche die Untersuchung BOUSSINGAULT's durch jene von LAWES, GILBERT und PUGH (Philos. Transaction 1861 II, pag. 431) erfuhr, ein Gewicht nicht mehr beigelegt. Hervorzuheben ist, dass diese Untersuchungen auch mit solchen Pflanzen ausgeführt wurden, welchen die landwirthschaftliche Praxis mit Vorliebe die Eigenschaft zuschreibt, den atmosphärischen Stickstoff assimiliren zu können (Lupinen, Leguminosen).

Nach Ausschluss des atmosphärischen Stickstoffs bleiben als Quellen für die Versorgung der Pflanzen mit diesem Element noch bestehen: die Salpetersäure, das Ammoniak und die organischen Stickstoffverbindungen. Dass die salpetersauren Salze einen günstigen Einfluss auf das Pflanzenwachsthum ausüben, war zwar seit längerer Zeit bekannt (s. oben Salpetertheorie) und nach Einführung des Chilisalpeters nach Europa (1821) eine gemeine Erfahrung. Die Consequenzen derselben wurden jedoch für einige Zeit aufgehalten durch die Theorie LIEBIG's, welcher dem Ammoniak die erste Rolle bei der Versorgung der Pflanzen zuschrieb. Verhältnissmässig spät wurde es daher wissenschaftlich begründet und zwar durch Versuche von BOUSSINGAULT (17), dass der Salpeter vorzüglich geeignet sei, um den Pflanzen während ihres Wachsthums Stickstoff zuzuführen. Zahlreiche spätere Wasserculturversuche von KNOP, STOHMANN, NOBBE u. A. enthalten weitere Bestätigungen für diesen Satz, dem heute die meisten Agrikulturchemiker beistimmen. Weniger übereinstimmend sind die Versuchsresultate bezüglich der Wirkung

des **Ammoniaks**. Wenn auch die Thatsache feststeht, dass wir mit Hilfe von Ammoniaksalzen Pflanzen zu ernähren vermögen, so lassen die meisten Beobachtungen die Deutung zu, dass das Ammoniak im Boden theilweise nitrificirt worden und daher nur indirekt die Ernährung der Pflanzen bewirkt habe. Eine Beweiskraft für die vorliegende Frage können nur Versuche beanspruchen, bei welchen eine Nitrification ausgeschlossen war, welcher Nachweis jedoch in den meisten Fällen fehlt. Dagegen gelang es in vielen Fällen bei Wasserculturen nicht, unter Anwendung neutraler Ammoniaksalze normale Pflanzen zu entwickeln. Nach HAMPE (18) gediehen aber Maispflanzen in einer Lösung, welche den Stickstoff in Form von phosphorsaurem Ammoniak enthielt, in den ersten Wochen kümmerlich, später kräftig, woraus er den Schluss zog, dass diese Pflanzen erst eine gewisse Ausbildung erlangt haben müssen, um Ammoniaksalze assimiliren zu können. Auch P. WAGNER (19) gelangte zu ähnlichen Resultaten. Diese Erfahrungen reichen jedoch nicht aus, um die vorliegende Frage endgültig zu beantworten. Als eine dritte Quelle für die Ernährung der Pflanzen mit Stickstoff kommen endlich die organischen Verbindungen in Erwägung. Werden dieselben von den Wurzeln aufgenommen, so wandert zugleich Kohlenstoff ein, und man hätte daher bei den Versuchen sowohl die Möglichkeit einer Assimilation dieses Elementes, wie des Stickstoffs im Auge zu behalten und zu unterscheiden. Von hervorragender Bedeutung würde es sein, wenn gewisse stickstoffhaltige Humusverbindungen des Bodens, die ohne Zweifel existiren, aber noch nicht rein isolirt sind, einer Assimilation fähig wären. Die bisherigen Versuche darüber, ob Humuskörper überhaupt assimilirt werden können, sind für eine allgemeine Beantwortung der Frage ungenügend. DETMER (20) konnte eine Aufnahme von huminsauren Salzen bei Hafer, Kartoffeln und *Conferva tenerrima* nicht nachweisen, während Quellsatzsäure von Erbsenkeimlingen aufgenommen wurde. Dass in humusreichem Boden vegetirende Pflanzen (Linse, Raps, Lupine u. A.) der atmosphärischen Kohlensäure nicht entbehren können, dass also in Form von Humus assimilirbarer Kohlenstoff nicht in wesentlicher Menge dargeboten wird, lehren neuere Versuche von CAILLETET (21), PFEFFER (22), GODLEWSKI (23).

Zu positiven Resultaten führten viele mit anderen organischen Stickstoffverbindungen ausgeführte Culturversuche. Wenn auch viele derselben, wie Alkaloide, Nitrobenzoesäure, Blutlaugensalz völlig unfähig waren, die Pflanze zu ernähren, so lieferten dagegen Versuche mit gewissen Amidosäuren und verwandten Verbindungen, wie Glycocoll, Leucin, Tyrosin, Kreatin, Harnstoff, Hippursäure, Guanin günstigere Resultate. Nur für einige wenigen dieser Verbindungen ist zugleich der Nachweis geführt, dass sie unzersetzt in die Pflanze einwanderten, wie für Harnstoff und Glycocoll von HAMPE (24), für Kreatin mit Wahrscheinlichkeit von P. WAGNER (25). Hippursäure wird nach den Forschungen WAGNER's (l. c.) in der Pflanze zerlegt in Benzoesäure und Glycocoll, welch letzteres eine üppige Ernährung bewirkt. Diese Erfahrung hat ein praktisches Interesse, da die Grundsubstanz eines vielgebrauchten Düngemittels, der Knochen, bei der Fäulniss Glycocoll bildet.

Es ist denkbar, dass die bei der Zersetzung verschiedenartiger Düngemittel auftretenden Stickstoffverbindungen einen verschiedenen specifischen Werth als Pflanzennährmittel besitzen. Allgemeiner verbreitet ist jedoch heute die Ansicht, dass die Pflanzen den Stickstoff vorwiegend in der Form von Salpeter aufnehmen, und dass der Werth verschiedener Stickstoffdünger namentlich abhängt von deren Fähigkeit, den Nitrificationsprozess des Bodens zu unterhalten. In dieser Hinsicht würde auch das Verhalten der betreffenden Stickstoffverbindungen zu den nitrificirenden Organismen des Bodens (vergl. Bd. II, pag. 349) in Erwägung kommen.

In einem seltsamen Dunkel bewegten sich bis gegen den Anfang unseres Jahrhunderts die Anschauungen der Theoretiker über die Herkunft der **Aschenbestandtheile der Pflanzen**. Der lange geführte Streit über die Herkunft des vegetabilischen Alkalis giebt das beste Bild von den herrschenden Meinungsunterschieden. Der Ansicht, dass das Alkali erst durch den Verbrennungsprozess erzeugt werde, stand gegenüber die Behauptung, dass dasselbe schon in der Pflanze präexistire. Wenn auch der richtige Zusammenhang von manchen klar sehenden Chemikern schon früher erkannt war, wie von URBAN HIARNE (1707) (26) und von BOURDELIN (1727—1730) (26), so wurde die entgegengesetzte irrige Meinung besonders dadurch befestigt, dass die hervorragendsten Vertreter der phlogistischen Periode, VAN HELMONT, BOYLE, LEMERY, STAHL, dieselben adoptirten. Die ersten exacten Beweise für die Präexistenz des Kalis in der Pflanze rühren von MARGGRAF (1764), dessen Beobachtungen bestätigt und vervollkommnet

wurden durch WIEGLEB (1774). Selbst nach dem Sturz der phlogistischen Lehre durch LAVOISIER wurzelte der alte Irrthum noch so fest, dass es neuer Gegenbeweise bedurfte, insbesondere, seitdem man in dem Ammonium ein flüchtiges Alkali kennen gelernt hatte, welches auch beim Erhitzen von Pflanzentheilen durch eine neue Anordnung vorhandener Elemente gebildet wurde. Die im Jahre 1812 von der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften gestellte Preisfrage über den Ursprung des Kalis fand endlich eine erschöpfende experimentelle Erledigung durch J. F. JOHN (27), welcher in Uebereinstimmung mit MARGGRAF und WIEGLEB die Präexistenz des Kalis in der Pflanze lehrte. JOHN bemühte sich auch schon, Beweise dafür aufzubringen, dass das Kali dem Boden entstamme, doch erschwerte die damals noch sehr ungenügende Kenntniss des Bodens und seiner Bestandtheile eine klare Einsicht in die statthabenden Beziehungen, welche schon DAVY (l. c. pag. 359) richtig vorausgesehen hatte. Schon früher hatte A. VON HUMBOLDT (28) die Nothwendigkeit ausgesprochen, das Verhältniss des Bodens zur Pflanze näher zu erforschen. Als experimentelle Methode wählte der jüngere SAUSSURE (29) zuerst die vergleichende Analyse der Pflanzenasche und des Bodens. Nur langsam mehrte sich jedoch die Zahl der Aschenanalysen, deren Ausführung auch nur einen geringen Reiz üben konnte zu einer Zeit, wo man noch nicht einmal wusste, ob die Bestandtheile der Asche für das Leben der Pflanze durchaus nothwendig seien. Dieser Mangel unseres Wissens gab im Jahre 1838 in Göttingen Veranlassung zur Aufstellung der Preisfrage: »ob die sogenannten unorganischen Elemente, welche sich in der Asche der Pflanzen finden, so wesentliche Bestandtheile des vegetabilischen Organismus, dass dieser sie zu seiner völligen Ausbildung bedarf, und werden sie von Aussen dargeboten?«

Die Aufgabe wurde gelöst von WIEGMANN und POLSTORFF (30) durch vergleichende Culturversuche in fruchtbarer Erde und in reinem, mit Salpetersäure ausgezogenem Quarzsand, und die Analyse der Aschen der gezogenen Pflanzen. Ausser der Nothwendigkeit der Aschenbestandtheile für ein gedeihliches Wachsthum ergab sich die Unentbehrlichkeit der Phosphorsäure, Schwefelsäure, des Chlors für die Fruchtbildung. Culturen in Platintiegeln, welche mit feinem Platindrath gefüllt waren, lehrten mit Bestimmtheit, dass die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen auf keine Weise durch den Lebensprozess vermehrt werden.

Auf Grund dieser bahnbrechenden Untersuchung trat die Aschenanalyse als Forschungsmittel in ihr Recht ein. Man durfte erwarten, dass verschiedene Pflanzen sich durch die Zusammensetzung ihrer Asche unterscheiden, und sich daraus ergebe, welche Mineralstoffe für sie am nothwendigsten seien. Damit wäre aber auch für die Düngerlehre ein neuer wichtiger Gesichtspunkt gewonnen. Es ist ein hervorragendes Verdienst LIEBIG's (13), die Nothwendigkeit der Aschenanalyse betont und zahlreiche Untersuchungen dieser Art angeregt zu haben, deren Resultate in den verschiedenen Auflagen seines Werkes zusammengestellt wurden. In welchem Umfange sich das Material von Aschenanalysen bis auf die Gegenwart vermehrt hat, davon legt aber besonders das WOLFF'sche Aschenwerk ein Zeugniss ab (31). Diesen Untersuchungen verdanken wir eine Fülle neuer Kenntnisse über das Bedürfniss der einzelnen Pflanzen an Mineralstoffen, welche zahlreiche Nutzanwendungen auf dem Gebiete der Düngung gestatteten.

Die Aschenanalysen, obgleich bereits in grosser Zahl vorliegend, gaben jedoch noch keinen Aufschluss über die Frage der Nothwendigkeit und physiologischen Bedeutung jedes einzelnen Mineralstoffs. Aus den vorliegenden Analysen liess sich die Wahrscheinlichkeit entnehmen, dass einige Mineralstoffe, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali für die Pflanze resp. die Erzeugung der Früchte unentbehrlich seien (32, 33). LIEBIG hielt an der Unentbehrlichkeit aller verbreiteteren Aschenbestandtheile fest, da nach seiner Ansicht fremde, nicht nothwendige Substanzen während des Wachsthums ausgeschieden würden. Nur durch neue Methoden, welche gestatteten, den Einfluss der Gegenwart oder Abwesenheit der einzelnen Mineralstoffe auf das Wachsthum der Pflanzen zu beobachten, war es möglich, eine klare Antwort auf die vorliegende Frage zu geben. Solche Methoden wurden begründet und vervollkommnet. Sie beruhten darauf, dass die Pflanzen entweder in Wasser (Wasserculturmethode) oder in ausgeglühtem reinen Sand aufgezogen wurden, welchen Medien man die Mineralstoffe in geeigneten Salzformen zufügte. Die Stickstoffzufuhr geschah in der Regel in Form des Salpeters. Nachdem es gelungen war, normale Pflanzen in vollständigen Nährstoffmischungen zu erziehen, liessen sich die Erscheinungen beobachten bei Ausschluss einzelner Elemente und somit die Fragen bez. der Unentbehrlichkeit derselben für das Gedeihen der Pflanzen beantworten. Die ersten Versuche, welche nach dieser

Richtung bestimmten Aufschluss gaben, wurden ausgeführt vom Fürsten zu SALM-HORSTMAR (34) in geglühter Kohle, Sand, Bergkrystall. Die Versuche ergaben die Unentbehrlichkeit des Kalis, Eisens, der Kalkerde, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure für eine normale Entwicklung der Pflanze. Unentschieden blieb die Frage für Natron, Chlor, Kieselsäure. Diese Resultate wurden bezüglich der erstgenannten Stoffgruppe bestätigt durch W. KNOP (35) nach der Wassercultur-methode, welche inzwischen durch JUL. SACHS und W. KNOP zu einer brauchbaren Methode umgestaltet worden war. Weitere Versuche von KNOP, SACHSE, SCHREBER, LEHMANN (36), LUCANUS (37), NOBBE (38), LOEW (39) ergaben dann, dass sich Kalium nicht durch Natrium, Ammonium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Calcium nicht durch Barium, Magnesium, nicht durch Zink, Eisen weder durch Aluminium, noch durch Mangan ersetzen lasse. STOHMANN (40) lehrte, dass sich auch Calcium und Magnesium nicht gegenseitig vertreten können. Bezüglich des Chlors differiren die Angaben noch von einander. NOBBE und SIEGERT (41) wie auch LEYDHECKER (42) halten auf Grund ihrer Versuche das Chlor als nothwendig für die Fruchtbildung der höher organisirten Pflanzen, eine Ansicht, welcher auch HAMPE (43) beipflichtet. NOBBE bestätigt auch in seiner späteren Untersuchung (38) den fördernden Einfluss des Chlors, während KNOP und DWORCZAK (44) Mais in chlorfreier Lösung vollkommen aufwachsen sahen, was bei künstlicher Bestäubung der Narben auch mit Buchweizen gelang (45). Vielleicht erklärt sich aber der günstige Einfluss, welchen das Chlor bei Wasserculturversuchen öfters ausübte, schon dadurch, dass durch eine Zugabe von Chlormetallen die leicht eintretende, nachtheilige alkalische Reaction der Nährstofflösung am sichersten vermieden wird (40).

Ebenso wenig geklärt waren bisher die Ansichten über die Bedeutung der Kieselsäure. Wenn dieselbe auch, wie viele Kulturversuche lehren, zu den entbehrlichen Stoffen zählt, so ist doch mit Rücksicht auf den hohen Kieselsäuregehalt vieler Pflanzen, insbesondere der Gräser, zu erörtern, ob dieselbe nicht unter den gewöhnlichen Wachsthumsbedingungen einen fördernden Einfluss ausübe. Die ältere Ansicht der Pflanzenphysiologen, dass der Kieselsäuregehalt den Halmen und Stengeln eine gewisse Festigkeit verleihe, konnten SACHS (46) und PIERRE (47) nicht bestätigen.

Dagegen scheint die Kieselsäure nach neueren Wasserculturversuchen von E. WOLFF (48) einen günstigen Einfluss auf die vollkommene Ausbildung und Reife der Pflanzen auszuüben. Bei der Haferpflanze zeigte sich nämlich bei Gegenwart der Kieselsäure eine bessere Ausnützung der übrigen Nährstoffe, besonders aber eine vollkommenere Ausbildung der Körner. Nur in den seltensten Fällen dürfte man jedoch, wie WOLFF betont (48, 416), in die Lage kommen, mit Kieselsäurepräparaten zu düngen, da im gewöhnlichen Ackerboden sich meist ein Ueberschuss an Kieselsäure vorfindet, der durch das im Dünger zugeführte kieselsäurereiche Stroh eine regelmässige Ergänzung findet.

Zu allen Zeiten haben die Theorien über die Wirkung des Düngers auch einen gewissen Einfluss auf die Praxis ausgeübt, wenn diese auch meist zähe an den althergebrachten Erfahrungen fest hielt und sich allzu kühnen Neuerungen gegenüber im Ganzen passiv verhielt. Wie die Wassertheorie zu einer ausgedehnteren Bewässerung und sogar zu dem Missgriffe führte, die Weizenfelder zu bewässern, so war wohl die in England in der Mitte des 18. Jahrhunderts eingeführte Verwendung der Oelkuchen und wollener Lumpen ein Ausfluss der Oeltheorie. Sogar der Fischthran wurde noch zu DAVY's Zeiten zuweilen zum Düngen benützt (11). Von grossem Einfluss mehr auf die Bearbeitung als auf die Düngung des Bodens wurde die Erdtheorie, während die Dunsttheorie ihr Augenmerk auf die in der Luft enthaltenen und durch Gährung erzeugten Substanzen richtete. Eine praktische Consequenz der Humustheorie war die Anwendung des Torfs resp. der Humussubstanzen als Dünger, welche von jener mit Nachdruck gelehrt wurde. Jene Theorie hat eine Vernachlässigung der mineralischen Dungmittel zur Folge gehabt, die man nur für Reizmittel hielt. HUMPHRY DAVY trat dem praktischen Bedürfniss wieder näher, indem er eine grosse Zahl der Gährung fähiger animalischer und vegetabilischer Substanzen zur Düngung empfahl, und zugleich die Bedingungen der Wirkung damals schon bekannter Mineraldünger, wie Kalk, Gyps, Mergel, Asche eingehend erörterte. Das Interesse musste sich noch mehr den mineralischen Düngemitteln zuwenden, seitdem durch das überzeugende Wort LIEBIG's dem Humus seine bisherige Bedeutung als Pflanzennährstoff genommen und auf die Aschenbestandtheile als die Hebelkräfte des Pflanzenwuchses hingewiesen worden war.

Dem Schwerpunkt dieser neuen, der mannigfachsten Anwendungen fähigen Lehre drohte aber die Gefahr einer Verschiebung durch die damals neu auftauchende Stickstofffrage. Dieselbe fand ihre vorläufige Befriedigung in dem Hinweis auf das atmosphärische Ammoniak, enthalten in allen meteorischen Niederschlägen, in welchem LIEBIG eine unversiegliche Quelle dieses Nährstoffes erblickte. Die Lehre von der mineralischen Düngung konnte sich nun freier entwickeln, und die zahlreichen Rathschläge LIEBIG's wurden vielseitig in der Praxis befolgt. Nach LIEBIG bedürfen die Pflanzen zu ihrem Gedeihen aller wesentlichen Aschenbestandtheile: der Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, des Kalis, Natrons, Kochsalzes, Kalks, Eisens und der Bittererde. Ein fruchtbarer Boden muss diese Bestandtheile in genügender Menge enthalten. Der Vorrath erschöpft sich aber allmählich durch die jährlich dem Boden entnommenen Ernten, wesshalb für jeden Boden, der nicht von Natur sehr reich an jenen Mineralstoffen ist, eine Zufuhr derselben in Form von Dünger früher oder später nothwendig wird. Ein solcher Ersatz ist weniger geboten für den Stickstoff, für dessen Zufuhr die Atmosphäre sorgt. Der Werth der verschiedenartigen Düngemittel ist daher vorwiegend nach ihrem Gehalt an mineralischen Nährstoffen zu beurtheilen. Das Productionsvermögen der Felder steigt oder fällt im geraden Verhältniss der im Dünger zugeführten mineralischen Nährstoffe. Mit Hülfe der bekannten Zusammensetzung der Aschen der Culturpflanzen liess sich berechnen, wieviel von den einzelnen Mineralstoffen im Dünger den Pflanzen zugeführt werden müsse, um die Fruchtbarkeit des Bodens zu erhalten. Diese Lehren LIEBIG's hatten den Erfolg, dass man den mineralischen Düngemitteln wieder eine grössere Beachtung schenkte. Die in der Praxis längst bekannte Wirkung des Kalks, Salzes, Gypses und der Asche wurde durch neue Versuche erprobt und bestätigt. Die landwirthschaftliche Forschung wurde durch LIEBIG's Werke, denen die populären Schriften STÖCKHARDT's (49) und PETZHOLDT's (50) folgten, mächtig angeregt und eine tiefgehende Bewegung in den landwirthschaftlichen Kreisen hervorgebracht, aus welcher eine bessere Organisation der Forschung auf landwirthschaftlichem Gebiete, die Gründung der Versuchsstationen im Jahre 1852, hervorging (51). Diese Anstalten, deren Zahl sich bald mehrte, waren es namentlich, welche die vielen noch im Dunkel liegenden Fragen der Düngung mehr und mehr klärten, sowohl durch zahlreiche Analysen aller Dungmittel, wie durch Versuche über die Wirksamkeit derselben.

Für die Praxis war es von grossem Erfolge, dass LIEBIG besonders die Nothwendigkeit eines Ersatzes des phosphorsauren Kalkes durch den Dünger wissenschaftlich begründet hatte. Als das geeignetste Mittel hierzu erschienen zu jener Zeit die Knochen, die in grossen Massen bereits nach England auswanderten, wo man den Düngerwerth derselben schon zu DAVY's Zeiten kannte (52, 53). Doch wurde auch in Deutschland die Düngekraft des Knochenmehles bald mehr und mehr erkannt, wie die Zunahme der Production sächsischer Knochenmühlen in den Jahren 1837—48 lehrt (54). Durch das gegen 1850 eingeführte »Dämpfen« der Knochen mit gespannten Wasserdämpfen, welches ein feineres Pulverisiren des Materials gestattete, wurde die Wirksamkeit desselben bedeutend erhöht. Epochemachend für eine allgemeinere Verwendung der künstlichen Düngemittel war aber insbesondere der gegen 1840 beginnende europäische Import des Peru-Guanos und die schönen Erfolge, welche durch die Anwendung desselben erzielt wurden. Da aber jene Wirkungen zum Theil dem starken Gehalt des Guanos an stickstoffhaltigen Verbindungen zugeschrieben werden mussten, so führte dies zu einem heftigen Streit zwischen den Anhängern der LIEBIG'schen »Mineraltheorie« und den »Stickstöfflern«, d. h. jenen Agriculturchemikern, welche den Werth der Düngemittel hauptsächlich in ihrem Stickstoffgehalt erkennen wollten, wie schon von SPRENGEL gelehrt worden war. LIEBIG musste eine schonungslose Kritik seiner Werke über sich ergehen lassen (55, 56, 57, 58), auf welche wir näher hier nicht eingehen können. Gerade diese Kritik und zahlreiche neue Untersuchungen, welche sie zur Folge hatte, lehren, wie anregend LIEBIG's Werke auf die agriculturchemische Forschung gewirkt haben. In der Sache behielten die »Stickstöffler« Recht, da in der Folge zahlreiche Beweise durch Düngungsversuche geführt wurden, welche lehrten, dass sich auch mit stickstoffhaltigen Düngemitteln erhebliche Wirkungen auf dem Felde erzielen lassen. Als die zweckmässigste Düngung hat sich aber im Allgemeinen eine Combination von stickstoffhaltigen Materialien mit den für das Pflanzenleben unentbehrlichen Mineralstoffen herausgestellt. Je nach der Bodenart und der Natur der anzubauenden Culturpflanzen muss bald die erstere, bald die letztere Stoffgruppe in den Vordergrund treten. In den extremen Fällen kann die Stickstoff-

zugabe ganz entbehrt werden (Moorboden), wie in anderen z. B. auf thonigen Alluvialböden eine Düngung mit leicht löslichen Stickstoffverbindungen (Chilisalpeter) sich oft allein und am besten rentirt. Ferner lehren neuere Untersuchungen, dass manche Culturpflanzen (z. B. Erbsen) gegen eine Düngung mit leicht löslichen Stickstoffverbindungen undankbar sind und selbst im stickstoffarmen Sandboden bei reiner Mineraldüngung fröhlich gedeihen, während die meisten andern Pflanzen, insbesondere Halmfrüchte, einer Düngung mit stickstoffhaltigen Materialien bedürfen und solche durch Mehrerträge lohnen. Aus welchen Quellen die erstgenannten Pflanzen ihren Stickstoff vornehmlich schöpfen, ist noch nicht ermittelt.

Eine Consequenz der LIEBIG'schen Mineraltheorie war die künstliche Herstellung solcher Düngemittel, welche die für die Pflanze nothwendigen Mineralstoffe in einer geeigneten Form enthielten. Der erste Versuch LIEBIG's, einen solchen Dünger, welcher die Bezeichnung »LIEBIG's Patent-Dünger« führte, herzustellen, missglückte, da die wirksamen Bestandtheile durch einen Schmelzprozess in schwer lösliche Formen übergeführt waren.

Von grösserem Erfolg war der 1840 der britischen Gesellschaft von LIEBIG gemachte Vorschlag, die Wirksamkeit des Knochenmehls durch einen Zusatz von Schwefelsäure zu erhöhen, wodurch ein Theil des schwer löslichen basischen phosphorsauren Kalkes in das lösliche saure Phosphat übergeführt werden musste. Der Erste, welcher diesen Vorschlag befolgte, war der Landwirth Mr. FLEMING zu Barochan in England, der die Methode 1841 zur Aufschliessung englischer Coprolithen auf seiner Scheunentenne benützte. Es entwickelte sich hieraus die Fabrikation der Superphosphate durch Aufschliessen der Rohphosphate mit Schwefelsäure, welche heute einen der mächtigsten Industriezweige bildet. In England war es LAWES, der Superphosphat zuerst in grösserem Maassstabe als Handelswaare herstellte. Man verwendete als Rohmaterial namentlich die in Suffolk und Cambridge gefundenen Coprolithen. In Deutschland wurde die Superphosphatfabrikation im grösseren Maassstabe zuerst durch EMIL GÜSSEFELD gegen Ende des Jahres 1862 nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten erfolgreich in Angriff genommen. Veranlassung gab der 1860 beginnende Import von Baker-Guano, der ca. 75% dreibasisch phosphorsauren Kalk enthielt, aber trotzdem auf dem Felde keine Wirkung zeigte. Sächsische Landwirthe hatten jedoch mit diesem und verwandten Materialien nach Behandlung mit Schwefelsäure erfolgreich gedüngt. Auf Grund dieser Thatsache und unterstützt durch LIEBIG's Rath unternahm GÜSSEFELD das Aufschliessen im Grossen, nachdem man noch die wichtige Beobachtung gemacht hatte, dass die Schwefelsäure soviel Wasser enthalten musste, als der Krystallwassergehalt des Gypses erfordert (59). Etwa ein Jahr später wurde durch OHLENDORFF & Co. in Hamburg die Aufschliessung des getrockneten seebeschädigten Peru-Guanos, später auch guter Waare in Angriff genommen. Da das Ammoniaksalz sich vorzüglich für Halmfrüchte bewährt hatte, so entstand bald in den Ammoniak-Superphosphaten eine bedeutende Concurrenz für den Peru-Guano, welche einerseits durch die sich mehrende Production der Ammoniaksalze als ein Abfallstoff der Gasfabriken, andererseits durch viele neue Funde überseeischer wie binnenländischer Rohphosphate unterstützt wurde. Indessen wurden auch die stickstofffreien Superphosphate bald in grossem Umfange verwendet. Gegenwärtig bilden die reinen und ammoniakhaltigen Superphosphate, Peruguano, roh und aufgeschlossen, Knochenmehl, Fleischmehl, Blut- und Hornmehl, Fischguano, Chilisalpeter die wichtigsten künstlichen Düngemittel. Aber diese Materialien enthalten von dem für das Pflanzenleben so nothwendigen Kali keinen oder nur geringen Antheil. Diese Lücke wurde erfüllt durch die im Jahre 1861 durch A. FRANK in Stassfurt begründete Kalisalzindustrie. Zahlreiche Fabriken lieferten nun als Nebenprodukte der Darstellung der reineren Kalisalze, auch weniger reine Kali-Magnesiapräparate in den Handel, welche versuchsweise als Düngemittel Anwendung fanden, und jetzt für die Cultur gewisser Bodenarten (z. B. Moorboden) unentbehrlich geworden sind.

Die Gegenwart verfügt also über die Mittel, um den Pflanzen je nach dem specifischen Bedürfniss derselben und der Natur der Bodenarten die für den Ersatz erforderlichen Nährstoffe einzeln oder combinirt zuzuführen. Ein allgemeines Recept der Düngung existirt nicht, da man überall den besonderen Verhältnissen, dem Fruchtbarkeitszustand, Klima, Bodenart, Aneignungsvermögen der betr. Culturpflanzen etc. Rechnung zu tragen hat. Die Einseitigkeit der Vorstellungen, aus welcher die Kluft zwischen den Mineralstöfflern und Stickstöfflern hervorging, ist heute überwunden, da man weiss, dass zur rechten Zeit am rechten Orte bald Mineralsalz, bald

Stickstoff, bald eine Combination beider am Platze ist. Die weitere Aufgabe der Wissenschaft ist es, zunächst für lokal enger begrenzte Bedingungen die Wirkungskreise der einzelnen Düngemittel näher festzustellen, eine Aufgabe, an welcher die Gegenwart bereits mit Erfolg gearbeitet hat.

Eintheilung der Düngemittel.

Die Zusammensetzung und der Ursprung der Düngemittel ist höchst mannigfaltig. Alle Materialien, welche die wichtigeren Pflanzennährstoffe, wie Phosphorsäure, Kali, Stickstoff, in geeigneten Formen enthalten, lassen sich mit Vortheil zum Düngen verwenden, wenn der Preis oder die Herstellungskosten nicht zu hoch, und auch keine den Pflanzenwuchs schädigenden Bestandtheile vorhanden sind. Bei der Eintheilung der Düngemittel kann man verschiedene Prinzipien befolgen. Die von uns durchgeführte gründet sich vorwiegend auf die Herkunft der Düngemittel und Rohmaterialien.

Wir werden die folgenden Hauptgruppen von Düngemitteln unterscheiden:

I. Der Stalldünger und sonstige Abfälle ländlicher Wirthschaften (Compost).
II. Abfall des städtischen Haushalts (Cloakenmasse, Canalinhalt, Städtisches Kehricht, Poudrette).
III. Abfälle des thierischen Körpers (Knochen, Fleisch, Blut, Horn etc.).
IV. Stickstoffreiche Guanosorten.
V. Rohe und aufgeschlossene Phosphate.
VI. Salze der Alkalien.
VII. Kalk und Gyps.
VIII. Mineralischer Detritus, Mergel, Schlick, Schlamm.
IX. Reste pflanzlichen Ursprungs, Torf etc.
X. Abfälle der Fabriken und Gewerbe.

I. Der Stalldünger und sonstige Abfälle ländlicher Wirthschaften.

Der Stallmist bildet fast überall das wichtigste Düngemittel. Derselbe besteht aus einem Gemenge der thierischen Excremente und des Streumaterials, durchtränkt von Jauche, von welcher sich ein Theil auch in besonderen, am tiefsten Punkt der Dungstätten befindlichen Behältern ansammelt. Die Zusammensetzung des Stallmistes variirt daher ausserordentlich und ist abhängig von der Zusammensetzung der thierischen Ausscheidungsprodukte einerseits, der Einstreu andererseits. Da aber die Zusammensetzung der ersteren von dem Futter abhängt, so ist die Zusammensetzung des Stallmistes eine Function des Gehalts des Futters und der Einstreu an den in Betracht kommenden Substanzen. Nimmt man an, dass ein Thier sich im Beharrungszustande befinde, d. h. bei constanter Erhaltung des Lebendgewichtes, so werden alle in der Nahrung enthaltenen Mineralstoffe in den Excrementen und im Urin wieder ausgeschieden. Die Mengen der in den Dünger gelangenden Aschenbestandtheile des Futters lassen sich daher unter jener Voraussetzung berechnen. Dies gilt auch für den Stickstoff, obgleich hier die Rechnung nie mit der Erfahrung übereinstimmen wird, da das im Urin durch Harnstoffgährung sich rasch bildende Ammoniak eine gewisse Verminderung in Folge seiner Flüchtigkeit erfährt. Dagegen verschwindet ein grosser Theil des Kohlenstoffs resp. der organischen Substanz des Futters im Körper des Thieres durch den Respirationsprozess. Die gesammte Trockensubstanz der thierischen Ausscheidungen ist daher stets viel kleiner, als die Trockensubstanzmenge des Futters. Das Verhältniss beider bezeichnet man als den Düngerverwerthungscoefficienten des Futters. Ist derselbe bekannt,

so lässt sich die bei einer bestimmten Fütterung im Koth und Harn der Thiere ausgeschiedene Trockensubstanzmenge berechnen. Hierzu gesellt sich nun bei der Production des Stallmistes noch die Trockensubstanz der Einstreu. Die Gesammtmenge der im Dünger enthaltenen Trockensubstanz lässt sich ausdrücken durch die Formel

$$T \times m + S \times n,$$

wo T die gesammte Trockensubstanz des Futters, m den Düngerverwerthungscoefficienten, S die Menge der Streu, n den procentischen Gehalt der Streu an Trockensubstanz dividirt durch 100 bedeutet. Die Gesammtdüngermenge D berechnet sich nach der Formel

$$D = (T \times m + S \times n)\frac{100}{p},$$

wenn der Gehalt des Düngers an Trockensubstanz $= p$ angenommen wird.

Nach Versuchen von Boussingault, Hofmeister, Henneberg u. A. beträgt m in den meisten Fällen nahezu 0·5; nach vielen Analysen von Streustroh beträgt n im Mittel annähernd 0·85. Für einen den wirklichen Verhältnissen annähernd entsprechenden Trockensubstanzgehalt des Stallmistes von 25% resp. Wassergehalt von 75% geht die obige Formel über in

$$D = 2T + S \times 3{\cdot}4.$$

Diese Formel kann vorläufig nur für die Stallmistberechnung bei Pferden, Kühen, Ochsen, Schafen Anwendung finden, da bei anderen Nutzthieren eine Ermittlung des Düngerverwerthungscoefficienten noch fehlt. Für Schweine bedient sich Heiden (60) der Formel

$$D = T \times 2{\cdot}373 + S.$$

Um nun die procentische Zusammensetzung des Stalldüngers an den einzelnen Bestandtheilen zu berechnen, hat man die im Futter verabreichten Substanzen zu summiren zu jenen des Streustrohs. Zu dieser Berechnung dienen am zweckmässigsten die Wolff'schen Tabellen über die procentische Zusammensetzung der Futtermittel an Aschenbestandtheilen und Stickstoff (61). Indem man diese Zahlen mit $\frac{100}{D}$ multlplicirt, erfährt man die Procent-Zusammensetzung des Gesammtdüngers an den betr. Pflanzennährstoffen. Dieses Resultat bildet dann eine erste Annäherung an die wirkliche Zusammensetzung. Es wird bald mehr, bald weniger von der wirklichen Zusammensetzung abweichen und zwar aus folgenden Gründen.

1. Während der Lagerung auf der Dungstätte tritt eine Gährung und Selbsterwärmung des Stallmistes ein, welche einen Verlust an Trockensubstanz zur Folge hat. Nach E. Wolff (62) ist die Abnahme des Stallmistes bei langsam geleiteter Vergährung in 2—3 Monaten, d. h. bis der Dünger einen gleichmässig mürben Zustand annimmt, nicht sehr bedeutend, vorausgesetzt, dass ein häufiges, jedoch nicht übermässiges Anfeuchten der ganzen Düngermasse vorgenommen wird. Sie wird durchschnittlich 16—20% vom Gewicht des frischen Stallmistes betragen, welche Reduction also an der Grösse D zu vollziehen wäre, wenn die Zusammensetzung des Stallmistes in dem mürben und mässig verrotteten Zustand, wie er in der Regel sich bei der Anwendung auf Feld und Wiese befindet, ermittelt werden soll. Bei längerer Lagerung bis zum speckigen oder ganz zersetzten Zustand ist der Gewichtsverlust grösser und kann bis ca. 60% der frisch producirten Menge betragen.

2. erfährt der Stallmist während der Lagerung gewisse Verluste durch Versickerung oder Ablauf von Jauche und durch Verflüchtigung von Ammoniak. Die Rechnung kann also nur dann annähernd zutreffen, wenn die Jauche vom Stalldünger aufgesogen bleibt und einer Verflüchtigung von Ammoniak durch irgend welche Hilfsmittel vorgebeugt wurde. Beides ist in der Praxis meist nicht der Fall. Häufig lässt man die Jauche sich ansammeln und die Rech-

nung würde dann die Substanzmengen zu berücksichtigen haben, welche hierdurch dem Stallmist entzogen werden. Ebenso verflüchtigt sich schon im Stalle, wie auch auf der Dungstätte, besonders unter dem Einfluss der Sonnenwärme und der bewegten Luft mehr oder weniger Ammoniak, so dass die Rechnung, verglichen mit dem wirklichen Gehalt, ein Deficit im Stickstoffgehalt ergeben wird. Diese Verluste sind je nach der Art der Düngerbereitung verschieden gross. Lässt man den Stalldünger auf offener, dem Wind und Wetter ausgesetzter Dungstätte verrotten, so ist der Verlust grösser, als bei einer bedeckten, grösser auch als im sogen. tiefen Kuhstall, wo der producirte Dünger längere Zeit unter dem Vieh liegen bleibt, festgetreten und somit im Stalle selbst conservirt wird. Vergleichende Analysen ergaben einen höheren Stickstoffgehalt solchen Düngers (63, 64). Es ist nicht gut möglich, derartige Verluste in Rechnung zu ziehen, da die Grösse derselben auf experimentellem Wege nicht ermittelt ist und innerhalb weiter Grenzen schwanken dürfte. Als Einstreumittel zum Stalldünger empfiehlt sich besonders der Gyps. Seine Wirkung beruht darauf, dass er das gelöste Ammoniumcarbonat in Sulfat verwandelt und es hierdurch vor der Verflüchtigung schützt. Diese Umsetzung vollzieht sich nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, ein Umstand, der bei der Anwendung des Gypses berücksichtigt werden muss. Ausserdem haben magnesiahaltige Salze, wie Chlormagnesium und Sulfat, auch Kainit, Kieserit, Carnallit (65, 66, 405) ein gewisses Ammoniakbindungsvermögen und wurden daher als Conservirungsmittel ebenfalls empfohlen (vergl. auch TROSCHKE, BIEDERM. Centralbl. XIII, pag. 670). Die in neuerer Zeit in den Handel kommende Torfstreu bildet ein wichtiges Surrogat für stroharme Zeiten oder Gegenden. Sie verdankt diese Eigenschaft ihrem sehr bedeutenden Aufsaugungsvermögen für Flüssigkeiten, welche jene des Strohes um etwa das Doppelte übertrifft. Dieselbe vermag schon im lufttrocknen Zustande Ammoniakdämpfe aus der Luft zu absorbiren und bindet auch etwas Ammoniak, wenn es mit Flüssigkeiten, die solches gelöst enthalten, in Berührung kommt. Diese letztere Fähigkeit hängt aber wesentlich von der Natur des betreffenden Torfes ab (vergl. Bd. II, pag. 343).

3. beruht die obige Formel auf der Annahme des Beharrungszustandes der Thiere. In der Praxis besteht aber der Zweck der Viehhaltung in der Regel in der Production von Milch, Butter, Käse, Wolle oder in Mästung und Aufzucht. Die gewonnenen Produkte enthalten gewisse Mengen von Stickstoff und Mineralstoffen, welche vom Futter herstammen und daher von den berechneten Bestandtheilen des Düngers in Abzug zu bringen sind. Die für diese Rechnung erforderlichen Daten finden sich in den citirten WOLFF'schen Tabellen vor.

Ueber Berechnung der Stallmistproduction vergl. auch E. WOLFF (412), HOLDEFLEISS (413), EMMERLING (414).

Die verschiedenen Arten des Stalldüngers unterscheiden sich durch ihr Verhalten, insbesondere ihre Gährungsfähigkeit.

Der Rindviehdünger ist verhältnissmässig »kalt«, d. h. er erwärmt sich, wo er in grösseren Massen angesammelt wird, nicht so rasch und stark wie andere Mistarten (62). Diese Eigenschaft ist zunächst bedingt durch die meist geringe Concentration des Harns der betr. Thiere, sowie namentlich durch die mehr wässrige Beschaffenheit des Kothes und die breiige Vertheilung der festen Bestandtheile des letzteren. Der Dünger setzt sich leicht fest zusammen, wodurch die gleichförmige Vertheilung auf dem Felde erschwert wird. Auch ist der Rindviehkoth reich an schleimigen und harzigen Stoffen, welche besonders nach dem Austrocknen das rasche Eindringen von Feuchtigkeit und Luft hindern und somit den Verwesungsprozess verlangsamen (62). Es erklärt sich, dass der Rindviehkoth meist langsamer, aber nachhaltiger wirkt als die rascher verwesenden Düngerarten.

Zu den letzteren zählt der Pferdemist, von den Landwirthen daher auch als ein »hitziger« Dünger bezeichnet. Dieser Charakter ist theils durch die mechanische, theils durch die chemische Beschaffenheit desselben bedingt. Die festen Excremente der Pferde sind nicht locker in Folge eines höheren Gehalts an holzfasrigen Bestandtheilen und des geringeren Grades der Zerkleinerung derselben. Hierdurch wird das Eindringen der Luft und die Zersetzung begünstigt. Die letztere wird übrigens auch gefördert durch den höheren Gehalt des Kothes an stickstoffhaltigen Bestandtheilen (eine Folge der starken Körnerfütterung) und die grössere Concentration des Urins.

Der Schafmist ist dem Pferdedünger hinsichtlich seiner Zersetzbarkeit ähnlich, doch

weniger hitzig, da die Darmexcremente compacter sind und die unverdaute Holzfaser in sehr feiner Zertheilung einschliessen. Der Schafmist ist verhältnissmässig trocken, indem er gewöhnlich 33—36§ Trockensubstanz, während der Pferdemist ca. 30§, der frische Rindviehmist 25§ enthält (62).

Der Schweinemist ist bei der sehr ungleichartigen Fütterung der Schweine von wechselnder Beschaffenheit. Die Darmexcremente der Schweine haben nicht ganz die breiige Beschaffenheit wie die des Rindviehs, und zerfallen daher bei dem Austrocknen leichter zu einer krümmligen Masse. Doch zeigt der Koth oft eine sehr wässrige Beschaffenheit, welche davon herrührt, dass die Schweine meist ein an Wasser reiches Futter wie Spülicht, Molken, Rüben, Kartoffeln erhalten. Werden concentrirtere Futtermittel verabreicht, wie Hülsenfrüchte, Oelkuchen, Biertreber, so zeigt der Koth eine entsprechend consistentere Beschaffenheit, der Urin grössere Concentration (62).

Die Jauche enthält nicht allein die löslichen Salze des Urins, sondern auch Extractivstoffe des Kothes und Fäulnissprodukte, wie Buttersäure (67), da sie ja durch wiederholte Berührung des Urins mit dem Stallmist und Abtropfen der Flüssigkeit gebildet wird. Sie zeigt daher eine vom Urin verschiedene Zusammensetzung. Der Harnstoff ist durch Gährung in Ammoniumcarbonat verwandelt, welches sich leicht verflüchtigt. Wenn der frische Urin über Stallmist tropft, so vermindert sich die Concentration sowohl an Ammoniak, wie an Aschenbestandtheilen (68). Dazu kommt die Verdünnung durch ungehindert zufliessendes Regenwasser, welches zu vielen Zeiten den Verlust durch Verdunstung übercompensirt. Beim Gefrieren ist, wie zu erwarten, der flüssig bleibende Antheil reicher an Ammoniak und an Salzen (69).

Analysen von Stallmist und Thierexcrementen.

Pferdekoth: BOUSSINGAULT (70), HOFMEISTER (71). Pferdemist: BRETSCHNEIDER (72).

Rindviehkoth und Mist: BOUSSINGAULT (73), HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG (74), G. KÜHN mit RICH. BIEDERMANN und A. STRIEDTER (75), BRETSCHNEIDER (72), LECOUTEUX (80), PETERMANN (85).

Schafmist und Koth: JÜRGENSEN (76), HOFMEISTER (77), REICHARDT u. WEDEL (78), HENNEBERG (79), LECOUTEUX (80), BRETSCHNEIDER (72).

Schweinekoth und Mist: BOUSSINGAULT (81), ROGERS (82), VOIGT und HEIDEN (83), GASSEND (84).

Dünger des tiefen Kuhstalls (63, 64).

Hühnerkoth und Mist: ANDERSON (86), SESTINI (87), GIRARDIN (88), PETERMANN (89).

Taubenmist: Dahme (Versuchsstation) (90), WEIN (91), ANDERSON (86).

Schwalbenkoth: GUYOT (92).

Koth der Ente und Gans: ANDERSON (86).

Verhalten des Stallmistes beim Lagern: E. WOLFF (62), ferner DEHERAIN und GAYON (407).

Jauche: G. KÜHN (75), VÖLCKER (93), E. PETERS (68).

Compost. Zur Bereitung desselben dienen die verschiedenartigsten Abfälle der Wirthschaften thierischen und pflanzlichen Ursprungs, nebst menschlichen Excrementen, Kehricht, Schlamm, Asche, Bauschutt, Moder etc. Zuerst wird aus den erdigen Materialien eine Composterde bereitet, welche zur Aufnahme flüssiger oder rasch faulender Massen, Blut, Reste gefallener Thiere etc. dient. Feuchthalten mit Wasser oder Jauche befördert den Gährungsprozess. Nach 4—6 Wochen ist ein Komposthaufen umzuarbeiten und dann abermals zu begiessen.

Durch Zusätze gehaltreicher Substanzen, wie Knochen, lässt sich ein kräftigerer Compost bereiten. Ueberhaupt ist diese Manipulation eine sehr mannigfaltige und durch die Art der zur Verfügung stehenden Abfälle bedingt. In Schweden dienen z. B. die reichlich am Strand vor-

kommenden Tangarten (94) zur Compostbereitung. Der reife Compost bildet insbesondere für Wiesen eine empfehlenswerthe Düngung, wozu er auch in den meisten Wirthschaften Anwendung findet.

Eine Analyse eines Compostdüngers vergl. BREITERLOHNER (95). Ueber die Zusammensetzung zahlreicher zur Compostbereitung geeigneter Materialien: PETERMANN (96).

II. Abfälle des städtischen Haushalts.

Die menschlichen Auswurfstoffe enthalten ansehnliche Gehalte an wirksamen Pflanzennährstoffen, Stickstoff, Phosphorsäure, Kali. Grosse Vorräthe dieser dem Pflanzenwuchs so förderlichen und darum landwirthschaftlich werthvollen Stoffe sammeln sich in dem Inhalt der Gruben, Latrinen, Cloaken etc. an. Die Concentration dieser Massen und ihre Ueberführung in verkäufliche Formen bildet eine Aufgabe, an welcher die neuere Zeit bereits mit Erfolg gearbeitet hat.

Um eine Vorstellung zu geben von den Mengen an Pflanzennährstoffen, welche in den Gesammtexcrementen eines Menschen jährlich und täglich ausgeschieden werden, theilen wir die folgende Tabelle mit, welche wir der Düngerlehre HEIDEN's (2. Aufl. 2. Bd. pag. 216) entnehmen:

Gesammtexcremente, jährliche und tägliche Menge:

	Feste		Flüssige		Zusammen	
	täglich Grm.	jährlich Kgrm.	täglich Grm.	jährlich Kgrm.	täglich Grm.	jährlich Kgrm.
Menge	133·0	48·5	1200	438	1333	486·5
Feste Bestandtheile	30·3	11·0	64·0	23·3	94	34·3
Organ. Bestandtheile	25·9	9·45	50·0	18·2	75·5	28·1
Stickstoff	2·1	0·8	12·1	4·4	14·2	5·2
Asche	4·5	1·65	13·0	4·7	17·5	6·4
Phosphorsäure	1·64	0·6	1·8	0·65	3·4	1·25
Kali	0·73	0·26	2·22	0·81	2·9	1·07

Die näheren Daten, auf welche sich diese Berechnung stützt, sind dem citirten Werke pag. 212—216 zu entnehmen.

Verschiedene Systeme dienen zu der Ableitung oder Abführung der städtischen Fäkalmassen, von denen die wichtigsten die folgenden sind: Schwemmkanalisation, Kanalisation in Verbindung mit Berieselung, Schwemmkanalisation in Verbindung mit Filtration, Kanalisation in Verbindung mit einer Reinigung der Spüljauche auf chemischem Wege; ferner die Abführung des Grubeninhalts nach dem pneumatischen System LIERNUR und die direkte Abfuhr in Eimern oder Tonnen.

Diesen neueren Systemen gegenüber ist das ältere, leider noch vielerorts übliche »Versitzgrubensystem«, welches eine starke Verunreinigung des Bodens und Trinkwassers zur Folge hat, durchaus verwerflich. Das vollkommenste System ist nun zweifelsohne jenes, welches allen hygienischen Anforderungen genügt und zugleich eine vollständige Verwerthung der Abfallstoffe für landwirthschaftliche Zwecke gestattet.

Diesen Forderungen entspricht besonders das LIERNUR'sche System und die direkte Abfuhr in Eimern und Tonnen. Die fast geruchlos aus den Häusern entfernten Fäkalien können sofort an entfernteren Orten angesammelt und für landwirthschaftliche Zwecke bereit gehalten oder in Fabriken zu Poudrette verarbeitet werden (s. unten).

Weniger vollständig ist die Verwerthung bei der Schwemmkanalisation. Findet dieselbe ohne Berieselung statt, so geht alles für die Landwirthschaft Verwerthbare verloren. Ausserdem hat dieses Verfahren die Schattenseite einer Verunreinigung des Flusswassers, die zu vielen Klagen Veranlassung gab. Eine Schwemmkanalisation mit Berieselung verwerthet zwar einen Theil der abgeleiteten Nährstoffe, ist aber nur durchführbar unter gewissen, nur selten gegebenen lokalen Bedingungen. Die werthvollen Pflanzennährstoffe werden im Allgemeinen nur theilweise ausgenützt, da die berieselten Flächen im Verhältniss zu der Menge der Spüljauche oft zu klein,

und da bei der fortwährenden Zuführung einer ähnlich zusammengesetzten Flüssigkeit das Absorptionsvermögen des Bodens allmählich den Sättigungspunkt erreicht, so dass ein Theil jener Stoffe unverbraucht den Entwässerungsgräben zufliesst. Auch bereitet die Aufsammlung der Spüljauche im Winter manche Schwierigkeiten.

Durch Anwendung von Filtern lässt sich der Zweck einer Reinigung der Spüljauche nur ungenügend erreichen, da die Filter sich bald verstopfen. Dabei lagern sich Massen fauliger Stoffe an der Oberfläche und verpesten die Luft.

Für kleinere Verhältnisse und Fabriketablissements ist eine Reinigung der Spüljauche in Klärbassins oft sehr empfehlenswerth. Durch irgend einen chemischen Zusatz sollen die suspendirten Theilchen wie auch ein Theil der gelösten niedergerissen werden. Die geklärte Flüssigkeit kann dann ohne die Gefahr einer zu starken Verunreinigung der Wasserläufe in diese abgelassen werden, während der Bodensatz als Dünger angewandt werden kann. Als Zusätze behufs Klärung wurden verschiedene Combinationen empfohlen:

1. Ein Gemenge von 100 Thln. Aetzkalk mit 7—8 Thln. Steinkohlentheer und 33 Thln. entwässerten oder 70 Thln. krystallinischen Chlormagnesiums (SÜVERN's Verfahren) (97). Diese Mischung wird in Gestalt eines dünnen Breies dem Canalwasser continuirlich zugeleitet. Analyse eines auf diese Weise aus dem Schmutzwasser einer Zuckerfabrik gewonnenen Schlammes vergl. STOHMANN (98), KROCKER (99).

2. Eine Alaunlösung, welche keine freie Schwefelsäure und nur unwesentliche Mengen Eisensalz enthält. Ein Zusatz von 1:1000 soll ausreichen (LENK's Verfahren). Analysen des daraus gewonnenen Düngers: A. VÖLCKER (100), KROCKER (99).

3. Ein Gemenge von Alaun, Blut und Thon (A-B-C-Prozess) (101).

4. Ein Gemenge von Kalk und Eisenchlorid.

Wenn auch diese Methoden, die noch sehr der Vervollkommnung bedürfen, für eine gründliche Reinigung und Desinfection der Abwässer noch nicht genügen, und der Bodensatz nur unbedeutenden Düngerwerth hat, da das werthvolle Ammoniak grossentheils in Lösung bleibt und verloren geht, so können dieselben doch vielerorts lokaler Verhältnisse halber nicht entbehrt werden.

Die fabrikmässige Aufarbeitung des Kloakeninhalts lässt sich, wie erwähnt, durchführen in Verbindung mit der Ableitung nach LIERNUR oder der Abfuhr in Eimern, Tonnen etc. Als Beispiel für die Zusammensetzung des Latrineninhalts führen wir folgende von SCHLIMPER (102) ausgeführte Analyse von Görlitzer Tonneninhalt an:

Wasser = 95·10 %; Trockensubstanz = 4·90 %; organische Substanz = 3·632 %; unorganische Substanz = 1·268 %; Eisenoxyd = 0·021 %; Kalk = 0·057 %; Magnesia = 0·040 %; Kali = 0·226 %; Natron = 0·401 %; Phosphorsäure = 0·173 %; Schwefelsäure = 0·085 %; Kieselsäure = 0·017 %; Sand und Thon = 0·161 %; Stickstoff im Ganzen = 0·276 %; Stickstoff in Form von Ammoniak = 0·245 %.

Aber die Gehalte an werthvollen Substanzen sind sehr variabel, Mittelzahlen lassen sich derzeit noch nicht angeben. Nach den vorliegenden Daten, welche wir grossentheils HEIDEN's Düngerlehre, II. Aufl., Bd. 2, pag. 217—220, entnehmen, betragen die Schwankungen im Allgemeinen:

für den Gehalt an Wasser	= 90—95 %,
„ „ „ „ Trockensubstanz	= 5—10 %,
„ „ „ „ Organischer Substanz	= 3—8 %,
„ „ „ „ Unorganischer Substanz	= 1·3—3·1 %,
„ „ „ „ Kali	= 0·1—0·2 %,
„ „ „ „ Phosphorsäure	= 0·16—0·34 %,
„ „ „ „ Gesammtstickstoff	= 0·27—0·84 %,
„ „ „ „ Ammoniak-Stickstoff	= 0·24—0·38 %.

Analysen von Stuttgarter Latrinendünger vergl. E. WOLFF (406). Der Wassergehalt desselben war ein höherer, schwankend von 98—96·4 %.

Von den Methoden zur Verarbeitung solcher Fäkalmassen auf verkaufsfähige Poudrette sind die folgenden die wichtigsten:

1. Das Verfahren von v. PODEWILS in Augsburg beruht darauf, dass die Fäkalien mit Hülfe von Rauchgasen unter gleichzeitiger Desinficirung soweit concentrirt werden, dass sie nur noch etwa 50% des ursprünglichen Wassergehaltes enthalten, worauf eine weitere Eintrocknung unter Zusatz von Torf, Asche, Erde oder fertiger Poudrette erfolgt. Schliesslich wird die Masse in Steinform an der Luft getrocknet und bildet dann pulverisirt die verkäufliche Poudrette. Nach Analysen solcher Poudrette von SOHXLET (103) schwankte der Gehalt derselben an Stickstoff von 5·3—10·6%; der der Phosphorsäure von 2·2—4·5%.

2. Nach einem Verfahren von LIERNUR, dem Erfinder des pneumatischen Ableitungssystems, werden die Massen zur Bindung des Ammoniaks mit Schwefelsäure neutralisirt und dann in Vacuum-Apparaten, welche ähnlich den in Zuckerfabriken gebräuchlichen Verdampfungsapparaten construirt sind, eingetrocknet, bis sie nur noch 60% Wasser enthalten, dann mittelst eines Bürstenapparates auf langsam umlaufende grosse Walzen aufgetragen, welche von Innen mit Dampf erhitzt werden. Eine zweite mit Dornen besetzte Walze nimmt die getrocknete Poudretteschicht von der Trockenwalze ab, wobei der Dünger gleich in zerkleinertem handelsfähigen Zustande gewonnen wird (104).

Nach verschiedenen Analysen (104) schwankte der Gehalt der LIERNUR'schen Poudrette an Stickstoff von 6·7—8·1%, an Phosphorsäure von 1·6—2·9%, an Kali von 3·2—3·9%, an Wasser von 15—22·5%. Bei einem Gehalt an Gesammtstickstoff von 7·8% war gefunden worden 5·93% in Form von Ammoniak (105). Da bei dem Eindampfen in Vacuumapparaten bald dicke, zähe Massen entstehen, so ist diese Operation mit manchen Schwierigkeiten verbunden. Eine Londoner Fabrik, Milburn Engineering Comp., dampft bei hohen Hitzegraden die mit Schwefelsäure angesäuerten Massen dadurch ein, dass dieselben durch Rührwerke über lange, flache, erhitzte Kasten getrieben werden, und im trocknen Zustande am Ende anlangen. Das auf diese Weise gewonnene Produkt enthält nach der Analyse von VÖLCKER: 10·5% Wasser, 6·5% Stickstoff, 5·1% phosphorsauren Kalk (106).

3. Das Verfahren von BUHL und KELLER in Freiburg i. B. kommt nach ENGLER (104) im Wesentlichen überein mit einem von HENNEBUTTE und VAURÉAL ausgebildeten, der soc. anonyme des produits chim. du Sud-Ouest à Paris patentirten Verfahren. Dasselbe beruht auf dem Princip, dass die suspendirten festen Theile unter Zusatz gewisser Chemikalien vom Flüssigen möglichst getrennt und für sich auf Poudrette verarbeitet werden, während man aus der Flüssigkeit Ammoniak durch Destillation gewinnt. Es wird also eine stickstoff- und kaliärmere Poudrette gewonnen, die aber, da man gleichzeitig Ammoniaksalz erhält, zur Herstellung beliebiger stickstoffreicher und -armer Combinationen dienen kann, während freilich das in den Destillationsrückständen verbleibende Kali verloren geht. Die Klärung der Fäkalien erfolgt nach dem Zusatze eines Desinfectionsmittels, als welches jetzt die von der Chlordarstellung abfallende Manganlauge benützt wird, und von Kalk ($\frac{3}{4}$—1$\frac{1}{2}$ Kgrm. pro Cbm. Grubeninhalt) in grossen Decantirbehältern. Die abgesaugte, klare Flüssigkeit wird in Destillationsapparaten, welche auf dem PISTORIUS'schen Princip beruhen, destillirt und auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Der Niederschlag aus den Decantirgefässen wird in Filterpressen ausgedrückt, die Presskuchen an der Luft oder mit Hülfe abziehender Feuerluft getrocknet und dann zu fertiger Handelswaare zerkleinert. Diese Poudrette enthielt: Nach ENGLER (104) und NESSLER (107) Wasser 11—14% (nach NESSLER 25%); Stickstoff 2·5—3·6%; Kali 0·3—0·5%; Phosphorsäure 5·5—6·3% (NESSLER 4·7%).

Das Verfahren von BUHL und KELLER hat den Vorzug, aus den breiigen Kloakenmassen

feste Produkte bei möglichst sparsamer Verwendung von Heizmaterialien zu gewinnen, gegen welchen Vortheil der theilweise Verlust des weniger werthvollen Kalis nicht ins Gewicht fallen dürfte.

Zur Literatur vergl. ferner: Dr. FERD. FISCHER, Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Beseitigung und landw. Verwerthung, Braunschweig 1882. HEIDEN, Die menschlichen Excremente, Hannover 1882.

Städtisches Kehricht etc. Analysen von Bremer Strassenkehricht ergaben im Mittel: Stickstoff = 0·22%; Kali = 0·22%; Phosphorsäure = 0·31% (108). Eine Durchschnittsprobe sehr mannigfach zusammengesetzten städtischen Abfalls von Brüssel ergab bei der Analyse (109): Wasser = 4·20; Organische Substanz = 22·88; Asche = 72·92; Kali = 0·31; Phosphorsäure = 0·60; Stickstoff = 0·39%. Strassenkehricht von Breslau enthielt 0·40% Stickstoff, 0·27 Phosphorsäure, 0·29 Kali, 3·58 Kalk (401).

III. Abfälle des thierischen Körpers.

Knochen. Dieselben bestehen aus einer innigen Vereinigung von Knochenerde mit einer leimbildenden Substanz, dem Osseïn, welche dem Collagen des Bindegewebes sehr ähnlich zusammengesetzt ist (111). Ausserdem ist stets eine gewisse Menge Fett vorhanden. Das Verhältniss der verbrennlichen zu der anorganischen Substanz beträgt ca. 30:70. Dasselbe schwankt jedoch mit der Beschaffenheit und dem Alter der Knochen. Schwammige Knochen enthalten nahezu 4½% mehr organische Substanz als die festen. Auch bei verschiedenen Thiergattungen stellen sich Unterschiede heraus, wie die folgenden von HEINTZ (110) ausgeführten Analysen von Schenkelknochen lehren:

	Hammel	Ochs
Organische Substanz	26·54	30·58
Knochenerde	73·46	69·42
Letztere enthielt:		
Tricalciumphosphat	62·70	58·30
Calciumcarbonat	7·00	7·07
Trimagnesiumphosphat . . .	1·59	2·09
Fluorcalcium	2·17	1·96

Am reichsten an Asche sind im Allgemeinen die Vögelknochen (75·8—84·5%), dann folgen Säugethiere (64—73%), Amphibien und schliesslich Fische (21—57%). Die letzteren Knochen sind relativ reicher an Calciumcarbonat. Der Wassergehalt wechselt sehr mit dem Alter der Knochen und beträgt bei den käuflichen Knochen oft noch 30% und darüber. Der Fettgehalt beläuft sich durchschnittlich auf 10%, der Stickstoffgehalt auf 4—5% der trocknen Substanz. Der Gehalt an Phosphorsäure würde nach den oben mitgetheilten beiden Analysen betragen resp. 28·7 und 26·7% in der Trockensubstanz.

Die einfachste und älteste Manier der Verarbeitung der Knochen*) besteht darin, dass man die rohen Knochen auf Koller- und Mahlgang ohne weitere Vorbereitung zu grobem Mehl zerkleinert, das natürlich sehr fetthaltig ist. Dieses Produkt wird rohes Knochenmehl genannt. Mit demselben Namen bezeichnet man es auch noch, wenn etwa die Knochen behufs Fettgewinnung in der Fabrik gekocht sind, bevor sie gemahlen werden. Werden aber die entfetteten Knochen durch Behandlung mit Druckdampf mürbe gemacht, dann gedörrt und zerkleinert, so heisst das Fabrikat gedämpftes Knochenmehl.

Neuere Fabriken machen neben Knochenmehl stets gleichzeitig Knochenschrot. Die Entfettung geschieht durch Benzin. Am meisten Verbreitung haben

*) Ref. verdankt diese und viele weiteren Mittheilungen aus der Technik der Güte des Herrn Fabrikdirektors Dr. LORENZ in Rendsburg.

gefunden die Benzinextractionsmethoden von SELTSAM in Forchheim und RICHTERS in Breslau. Will man Leim gewinnen, so geschieht dies entweder beim Dämpfen aus dem ganzen Knochenquantum, und erhält man dann meist 5—13% vom Gewicht der Knochen an Leim, oder man entleimt nur die feinsten Schrotsorten, die sogen. Griese, welche 20% trocknen Leim liefern.

Der Gang der Fabrikation ist etwa der folgende: Aus den rohen Knochen werden fremde Beimengungen, wie Glas, Eisen, möglichst ausgelesen, die Knochen dann mit Hülfe geriffelter Walzen oder den Fleischhackmaschinen ähnlicher Vorrichtungen gebrochen. Nun wird in grossen Digestoren mit heissem Benzin das Fett (3—9%) extrahirt, das rückständige Benzin durch 3—4stündiges Durchblasen von heissem, trocknem Dampf abdestillirt. Nach dem Darren und Stampfen erhält man das gedämpfte und entfettete Knochenmehl und Knochenschrot. Da der Knochen aber spröde ist, wenn er nicht mit Dampfdruck behandelt wurde, so ist das resultirende Schrot splittrig und lang, würde daher als Knochenkohle sich zu rasch abnutzen. Deshalb dämpfen viele Fabriken nach dem Abtreiben des Benzins noch 10—15 Minuten lang mit 2 Atmosphären Druck und erhalten dann beim Stampfen ausser dem erwähnten Mehl ein rundliches Schrot, das als Kohle sehr widerstandsfähig ist. In der Regel wird nur ⅔ der Knochen als Mehl, ⅓ als Knochenschrot erhalten. Arbeitet die Fabrik auf Leim, so wird der letztere durch Einwirkung von schwach gespanntem Wasserdampf aus den Knochen extrahirt, welche sich in den Benzin-Extractoren oder in kleineren Digestoren befinden, die oft systemartig verbunden sind.

Fettarme Knochen, wie z. B. jene aus den La Plata-Staaten, welche ihren Fettgehalt durch die oft lange währende Lagerung grösstentheils eingebüsst haben, werden ohne Entfettung nur ¼ Stunde gedämpft, dann gedarrt und zerkleinert.

Bei der beschriebenen Methode der Fabrikation des gedämpften Knochenmehls geht nicht mehr als 0·2% der Knochen an Stickstoff verloren. Das beim Dämpfen sich sammelnde Condensationswasser, welches nach der rasch eintretenden Fäulniss ammoniakhaltig ist, wird wie Jauche direkt zum Düngen verwendet.

Das Knochenfett wandert grossentheils in die Stearinkerzenfabriken.

Das im Handel vorkommende gedämpfte Knochenmehl enthält 20—24% Phosphorsäure, 3—4% Stickstoff, ferner 3—5% Sand, 5—10% Feuchtigkeit. Ein Theil des Osseïns ist in Leim verwandelt, der sich schon theilweise nach 5 Minuten, reichlicher in einer Stunde, in kaltem Wasser löst (409).

Wurden die Knochen behufs Leimgewinnung extrahirt, so ist der Stickstoffgehalt des aus den Rückständen bereiteten Knochenmehls auf 2% und weniger reducirt, während ein entsprechend höherer Gehalt an Phosphorsäure (bis ca. 27%) vorhanden ist.

Solche stark entleimte Knochenmehle sind nicht allein wegen ihres kleineren Stickstoffgehalts, sondern auch desshalb geringwerthiger, weil die Wirksamkeit auf dem Felde zum Theil abhängt von der Menge fäulnissfähiger, stickstoffhaltiger, organischer Substanz. Werden solchen Massen dann zur Erhöhung des Stickstoffgehalts andere stickstoffhaltige Substanzen zugesetzt, wie Blutmehl, Hornmehl, Lederabfälle, so kann hierdurch der erwähnte Mangel nicht ausgeglichen werden, da die günstige, innige Vereinigung der stickstoffhaltigen Substanz mit den Phosphaten, wie sie die Knochen repräsentiren, sich durch mechanische Mengung nicht nachahmen und ersetzen lässt.

Zur Verfälschung von Knochenmehl wurden besonders folgende Mittel angewandt: Sand, Thon, Asche, Gyps, gemahlene Austerschalen, Phosphoritmehl, Drehspähne des vegetabilischen Elfenbeins oder sogen. Hartnussmehl. Das letztere stammt von der Elephantennuss (Steinnuss, Corososnuss), der Frucht einer südamerikanischen Palme, *Phytelephas macrocarpa*, welche in der Dreherei Verwendung findet. Eine solche Beimengung lässt sich mit Hülfe des Mikroskopes

leicht entdecken. Ein kleiner Gypsgehalt ist nicht immer als Fälschung zu deuten, da manche Fabriken, welche viele frische Knochen verarbeiten, genöthigt sind, die gelagerten, leicht faulenden Massen mit Gyps zu bestreuen, um eine Verpestung der Luft zu verhüten.

Die Gegenwart der leimbildenden Substanz lässt sich nachweisen, indem man eine Probe des Knochenmehls durch Kochen mit verdünnter Salzsäure löst und das verdünnte Filtrat mit Phosphorwolframsäure versetzt. Es erfolgt ein voluminöser, weisser Niederschlag (115). Man hat hierbei zu beachten, dass diese Reaction auch von manchen andern eiweissartigen Substanzen herrühren kann. Schüttelt man ein unreines Knochenmehl mit Chloroform, so sammeln sich manche specifisch leichtere Beimengungen, wie Hornmehl, Blutmehl, an der Oberfläche. Theilchen des schwarzen Blutmehls hinterlassen beim Glühen auf dem Platinblech eine eisenoxydhaltige Asche.

Das Aufschliessen des Knochenmehls mit Schwefelsäure, welches 1840 zuerst von LIEBIG empfohlen wurde, wird in ähnlicher Weise wie bei der Fabrikation der Superphosphate (s. d.) aus Rohphosphaten vorgenommen. Das Produkt bildet das aufgeschlossene Knochenmehl, welches eines der beliebtesten Düngemittel ist. Kann man von dem gedämpften Knochenmehl verlangen, dass es frei sei von jeglicher fremden Beimengung, so lässt sich diese Forderung bei dem aufgeschlossenen Mehl nicht in Strenge aufrecht halten, da gewisse Schwierigkeiten bei der Fabrikation einen kleinen Zusatz fremden Materials erfordern, wenn nicht anderseits ein Produkt von ungenügender mechanischer Beschaffenheit resultiren soll. Die organische Substanz der Knochen wird nämlich durch Einwirkung der Schwefelsäure zum Theil in eine schmierige Masse verwandelt, die nicht wieder trocken wird. Um das Trocknen und die feinere Körnung des Materials zu ermöglichen, setzt man daher häufig 15—20% Knochenasche oder Knochenkohle zu, in welch' letzterem Falle das Präparat freilich eine dunklere Färbung erlangt. Auch durch einen kleinen Zusatz von Chilisalpeter soll das Trocknen gefördert werden. Die erwähnte Schwierigkeit hat übrigens zu dem Auswege geführt, die Knochenmehle nicht mehr vollständig, sondern dadurch theilweise aufzuschliessen, dass man nur $\frac{2}{3}$—$\frac{3}{4}$ der für das vollständige Aufschliessen berechneten Menge Schwefelsäure zusetzt. Diese unvollständig aufgeschlossenen Knochenmehle bilden ein sehr viel angewandtes Düngerpräparat, welches gewöhnlich einen Gehalt besitzt von 18—20% Gesammtphosphorsäure, 6—8% löslicher Phosphorsäure, ca. 3% Stickstoff. Ferner ziehen es viele Fabrikanten vor, statt des reinen Präparates ein aufgeschlossenes Knochenmehl mit Zusätzen zu fabriciren. Als solche werden verwendet u. A. Blut, Hornmehl, Fleischrückstände, Ammoniaksalz etc. Durch diese Zusätze wird der Stickstoffgehalt des Präparates erhöht und es resultiren Gemenge, welche Gesammtphosphorsäure, lösliche Phosphorsäure, Stickstoff in wechselnden Verhältnissen enthalten und welche mit verschiedenen Namen, zweckmässig unter Angabe der Zuthaten, verkauft werden.

In Leimfabriken wird zuweilen aus den Rückständen der Leimfabrikation ein dem gedämpften Knochenmehl ähnlich zusammengesetztes Düngemittel bereitet, indem man die aufeinander geschichteten Massen in einem bedeckten Raume der von selbst eintretenden Erwärmung und »Fermentation« anheim giebt. Die Massen werden dabei so trocken und mürbe, dass sie sich in ein feines Pulver verwandeln lassen, welches mit einem andern Nebenprodukt der Leimfabrikation, dem präcipitirten phosphorsauren Kalk, vermengt und dann als »fermentirtes Knochenmehl« verkauft wird. Wenn das Material auch eine sehr feinpulvrige Beschaffenheit besitzt, so ist doch die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Phosphat natürlich nicht eine so innige, wie in dem aus Knochen hergestellten Mehle.

Um die Wirksamkeit des gedämpften Knochenmehls auf dem Felde zu erhöhen, wurde empfohlen (116, 62), dasselbe mit dem gleichen Volumen guter Erde zu mischen, mit Jauche oder Wasser mässig anzufeuchten und in Form eines festgeschlagenen spitzen Haufens, mit Erde

bedeckt, 8 Tage stehen zu lassen. Auch die Beimischung von etwas Sägemehl oder von kurzem Schaf- oder Pferdemist fördert die Zersetzung und die um so raschere Wirkung des Knochenmehls (62). Nach König und Kiesow (119) verwandelt sich dabei mehr als die Hälfte des Gesammtstickstoffs in Ammoniak. Jedoch ist der Prozess, wie auch Ulbricht (117) zeigte, mit einem Stickstoffverlust verbunden, der nach König und Kiesow durch einen Zusatz von Erde oder von Gyps verhindert wird. Der von Ilienkoff (118) gemachte Vorschlag, die Knochen mit Alkalien aufzuschliessen, ist als unrentabel zu bezeichnen.

Aus Fleischabfällen, Cadavern gefallener Thiere wird ein als Fleischmehl bezeichnetes Düngemittel bereitet. In der Leipziger Fabrik, welche das Material vorzugsweise von den dortigen Abdeckereien bezieht, werden die Thiere enthäutet, Pferdehufe an die Blutlaugensalzfabriken abgeliefert, die in 4 Theile zerlegten Cadaver dann in Papin'schen Cylindern dem gespannten Wasserdampf von 2 Atm. Druck ausgesetzt bis das Condensationswasser klar abläuft, dann noch weitere 8 Stunden unter vollem Dampfdruck behandelt, wodurch das Fett ausgeschmolzen und die Bindegewebstheile in Leim verwandelt werden. Die Leimbrühe (wohl nicht mehr vollständig gelatinirend) findet, zum Syrup verdunstet, in der Tuchweberei als Schlichte Verwendung, während der Fleischrückstand nach Abtrennung der Knochen gedarrt und gemahlen als Fleischmehl in den Handel gebracht wird (120). Dasselbe enthält 7—8 % Stickstoff und 8—10 % Phosphorsäure (113). Seit Einführung der Pferdeschlächtereien gelangt jedoch nur noch ein geringes Quantum in der beschriebenen Weise zur Verarbeitung.

In ähnlicher Weise werden die Rückstände von der Gewinnung von Fleischextract in der Liebig's Extract of meat Comp. verarbeitet. Da das aus reineren Fleischrückständen präparirte »Fleischmehl« gegenwärtig eine höhere Verwendung als Futtermittel findet, so werden zur Darstellung des »Fleischdüngemehls« vorzugsweise die sonstigen Abfälle, Sehnen, Knochen etc. verwendet. Wurden bei der Darstellung bedeutende Mengen Knochen verarbeitet, so ist der Phosphorsäuregehalt relativ hoch. Dies war jedenfalls bei dem »Fray Bentos Guano« der Fall, da derselbe nach verschiedenen Analysen ergab (121): Stickstoff = 5·4—7·5 %; Phosphorsäure = 12·8—18 %. Ein solches Produkt wird daher jetzt auch als »Fleischknochenmehl« bezeichnet.

Die Echtheit des Fleischmehls lässt sich mikroskopisch an der noch theilweise erhaltenen Muskelfaserstruktur erkennen. In verdünnter Salzsäure gelöst giebt dasselbe eine ähnliche Reaction mit Phosphorwolframsäure wie Knochenmehl (s. d.) (115).

Fischguano oder Fischmehl wird in ähnlicher Weise wie das Fleischmehl aus den Abfällen der Fische insbesondere in Norwegen gewonnen. Von Januar bis Mai werden dort zwischen dem 68. und 71. Breitengrade, namentlich bei der Inselgruppe der Lofoden, ungeheure Mengen von Kabeljauen resp. Dorschen (ca. 20—22 Mill. Fische) gefangen und als Stockfische nach Spanien und Italien, als Klippfisch nach Schweden und Russland versendet. Die dabei entstehenden Abfälle, besonders Köpfe und Rückgrate, dienen zur Darstellung des Fischguano, indem man dieselben an der Luft trocknet, mit Maschinen zerreisst und dann zu einem groben Pulver vermahlt. In neueren Fabriken von Meinert in Hammerfest und auf den Lofoden, wird jedoch ein feineres Pulver durch Dämpfen mit gespanntem Wasserdampf erzielt, wobei zugleich als Nebenprodukt Oel und Fischleim gewonnen wird. Das Dämpfen wird gewisser Schwierigkeiten wegen in rotirenden Cylindern vorgenommen. Die gedämpften Fischreste sind sehr wasserreich, müssen daher durch hydraulische Pressen oder Centrifugen entwässert und dann gedarrt werden, worauf sie sich leicht zu einem staubfeinen Pulver vermahlen lassen (113).

HELLRIEGEL (122) fand in einer Probe norwegischen Fischguanos: Wasser = 10·54 %; organ. Substanz = 50·92 % (mit 8·01 Stickstoff), Sand = 0·36 %, Phosphat = 34·44 % (mit 16·19 Phosphorsäure), Calciumcarbonat = 1·43 %, Calciumsulfat = 0·56 %, Verlust = 1·75 %.

VOHL (123) fand übrigens auch noch kleine Mengen Chloralkalien resp. 1·65 % NaCl und 0·54 KCl. Der in Deutschland in den Handel kommende norwegische Fischguano pflegt 7—9 % Stickstoff und 12—16 % Phosphorsäure zu enthalten (113).

Ein Dünger wurde ferner auch bereitet aus den Rückständen von der Bereitung des Leberthrans (124). Derselbe enthielt 5·65 % Stickstoff und 2·25 % Phosphorsäure. Ebenso dienen die Rückstände der Thransiederei aus Walfischen (125), also Fleisch und Knochen dieser Thiere, zur Gewinnung von »Walfischguano«, welcher nach KROCKER (126) dem gewöhnlichen Fischguano ganz ähnlich zusammengesetzt ist. Wenn zu der Herstellung eines solchen Präparates vorwiegend die Knochen der Walfische, Delphine etc. dienen, so nähert sich die Zusammensetzung sehr derjenigen des gewöhnlichen Knochenmehls. Solche Knochenreste konnten neuerdings von den Faröern bezogen werden.

Auch kleinere Fische und Crustaceen werden in den Küstengegenden roh oder zubereitet angewendet.

An den Küsten von Sussex, Kent, Essex wurde schon vor ca. 40 Jahren eine Masse kleiner Fische, insbesondere die oft in unglaublichen Mengen auftretende kleine Häringsart, *Clupea Sprattus* (Sprotten) zerstampft und als Dünger für Weizen und Hopfen verwendet. PETTIT bereitete aus solchem Material einen Dünger, welcher nach WAY und THOMPSON 16·8—13·6 % Ammoniak (d. h. Stickstoff als NH_3 berechnet) enthielt (127). Ein aus Abfällen von Sardinen bereiteter Fischguano enthielt nach MOSER (128) 11·94 % Wasser, 5·6 % Stickstoff, 6·3 % Phosphorsäure. In Frankreich werden in den Herbstmonaten bereits gesalzene Häringsabfalle als Dünger verkauft, welche nach HEQUET und PAGNOUL (415) enthalten: 1·3—4·3 % Stickstoff, 1·2—4·7 % Phosphorsäure bei einem von 15—40 % schwankenden Wassergehalt. Durch ihren hohen Salzgehalt (22—52 %) haben dieselben jedoch öfters schädlich gewirkt, so dass empfohlen wurde (415), diese Abfälle mit Wasser auszulaugen und nur den getrockneten, immer noch stickstoffreichen Rückstand, als Dünger zu verwerthen, wenn auch mit dieser Zubereitung ein gewisser Stickstoffverlust verbunden ist. Aus den an der Nordseeküste massenhaft vorkommenden kleinen Krebsen, Granaten oder Garneelen *(Crangon vulgaris)* wurde ein Dünger, Granatguano, fabrikmässig hergestellt, indem man die auf Eisenplatten gedörrten Thiere unter Mühlsteinen pulverisirte. Das Produkt enthielt nach E. MEYER (129) u. A. (umgerechnet) ca. 8·5 % Stickstoff, 4 % Calciumphosphat, 2·5 % Chloralkalien (vorwiegend NaCl), viel Kalk- und etwas Magnesiacarbonat.

Seemuscheln haben im Allgemeinen nur sehr geringen Düngerwerth, da die stickstoffhaltige organische Substanz sehr zurücktritt und der mineralische Antheil vorwiegend aus Carbonaten besteht. Die Phosphate sind hier ihrer Schwerlöslichkeit wegen nicht von Bedeutung. Der Gehalt an Phosphaten beträgt nach BORTIER (130), REICHARDT (131) nur 1·2—1·6 %. In den Austerschalen fand STORER (132) sogar nur 0·065 % Phosphorsäure, 0·083 % Stickstoff, 0·040 % Kali, J. KÖNIG (133) in gemahlenen Muscheln 0·71 % Stickstoff. Dieses werthlose Material fand im gepulverten Zustande manchmal Anwendung zur Verfälschung von Knochenmehl (s. d.).

Die an den Meeresküsten oft massenhaft auftretenden Quallen *(Medusae)* haben ihrer wässrigen Beschaffenheit wegen nur geringen Düngerwerth. 3 Quallen wogen 1345 Grm., die Trockensubstanz betrug 2·15 %, 100 Thle. Trockensubstanz enthielten 76·26 % Mineralstoff mit 0·42 % Phosphorsäure, und 23·74 % organische Substanz mit 1·25 % Stickstoff (134).

Aus dem Blut geschlachteter Thiere wird ein Düngemittel von hohem Stickstoffgehalt, das Blutmehl, auf doppelte Weise gewonnen: entweder direkt, indem man durch Einleiten von Wasserdampf eine Gerinnung bewirkt, das nur noch schwach röthliche Blutwasser, das noch ca. 0·4 % Stickstoff enthält, ablaufen lässt und das Gerinnsel trocknet und mahlt; oder indirekt in Verbindung mit der Gewinnung von Serum- resp. Blutalbumin. Bei dem letzteren Verfahren dient das beim ruhigen Stehen in flachen Zinkschüsseln mit einem doppelten durchlöcherten Boden sich freiwillig ausscheidende Coagulat, der Blutkuchen,

welcher in der Hauptsache aus Fibrin und Hämoglobin besteht, zur Darstellung des Düngers, der durch Trocknen und Mahlen daraus erhalten wird.

In neuerer Zeit wird das Blut nach einem schon von PAYEN (135) angegebenen Verfahren auch direkt so verarbeitet, dass man es frisch mit $1\frac{1}{2}$—3 % gebranntem und fein gepulvertem Kalk vermischt. Es erstarrt dann zu einem Kuchen, der ohne Fäulniss an der Luft trocknet und ein geruchloses, beständiges Pulver liefert. Ein gewisser Stickstoffverlust ist dabei unvermeidlich. Im Allgemeinen variirt der Gehalt des Blutmehls an Stickstoff von 11—14 %. Der Gehalt an Phosphorsäure wurde = 0·9—1·3 (136, 137), der Gehalt an Kali = 0·7 % (137) gefunden. Blutmehl dient sehr häufig zur Darstellung combinirter Düngemittel von wechselndem Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt, indem es mit Superphosphat oder aufgeschlossenem Knochenmehl vermengt wird.

Aus hornartigen Abfällen, Klauen, Hufen, Haaren, Federn etc. wird ein pulvriger, stickstoffreicher Dünger, das Hornmehl, bereitet durch Rösten oder Dämpfen. Das Rösten geschieht auf eisernen Platten oder flachen, gusseisernen Kesseln unter Umrühren, das Dämpfen ähnlich wie beim Knochenmehl in Digestoren (112), in welchen man den Wasserdampf ca. zwei Stunden lang unter 2—5 Atm. Druck auf das Horn einwirken lässt. Das condensirte Dampfwasser enthält 1—2 % Stickstoff und findet am besten als Zusatz zur Schwefelsäure beim Aufschliessen der Knochen etc. Verwendung. Beim Dämpfen des Horns soll sich eine die Arbeiter sehr belästigende, die Augen angreifende Substanz verflüchtigen (112). Das Produkt des Röstens oder Dämpfens lässt sich (letzteres nach dem Trocknen) leicht zu einem Pulver vermahlen, welches das Hornmehl des Handels bildet. Dasselbe enthält im reinsten Zustande 13—15 % Stickstoff. Für den Zweck der Düngung ist das gedämpfte Hornmehl dem gerösteten vorzuziehen, da durch das Rösten die Zersetzbarkeit im Boden wahrscheinlich verringert wird. Da die Rohmaterialien, aus welchen das Hornmehl bereitet wird, oft durch Bestandtheile von geringerem Stickstoffgehalt verunreinigt sind, so schwankt der Stickstoffgehalt des käuflichen Hornmehls innerhalb weiter Grenzen von 7—15 % und liegt wohl am häufigsten zwischen 10—14 %; der Gehalt an Phosphorsäure beträgt 5—6 % (113) und darüber.

HELLRIEGEL (138) fand in einer Probe: Wasser = 9·5, stickstoffh. organ. Subst. = 71·7 (mit 13·1 N), Phosphate = 11·5 (mit 5·5 P_2O_5), Calciumcarbonat = 1·4, Calciumsulfat = 0·7, Sand = 5·3 %.

Von Knochen und Fleischmehl ist das reine Hornmehl, abgesehen von mikroskopischen Merkmalen, dadurch zu unterscheiden, dass es die Reaction mit Phosphorwolframsäure (115) nicht giebt (vergl. Knochenmehl).

Elfenbeinmehl enthält nach einer Analyse von VÖLCKER (139) 13·1 % Feuchtigkeit, 26·1 organ. Substanz, 3·3 Stickstoff, 53·7 Calciumphosphat, 5·4 Calciumcarbonat etc.

Die periodisch massenweise erscheinenden Maikäfer werden am zweckmässigsten zur Herstellung von Dünger nutzbar gemacht. Das Tödten geschieht meist durch kochendes Wasser, kann aber leichter durch Schwefelkohlenstoff in luftdicht schliessenden und bedeckten Fässern bewirkt werden (140).

Die getödteten Käfer werden an der Sonne getrocknet, besser gedarrt, worauf sie sich auf einer Reibe gröblich zerkleinern lassen. Diese Trockenmasse enthielt 10·3 % Stickstoff, wovon jedoch ca. 1 % in der schwer zersetzbaren Form von Chitin vorhanden war. Ferner enthielt die Masse 1·9 % Phosphorsäure und 1·7 % Kali. Wo man das Darren und Zerkleinern der getödteten Maikäfer umgehen will, empfiehlt sich die Gewinnung eines Compostes aus denselben. Ein solcher soll z. B. entstehen, wenn man die getödteten Käfer mit gelöschtem Kalk einpudert und dann mit Erde bedeckt.

MUTH und NESSLER (141) fanden in 100 Thln. frischer Maikäfer 68 % Wasser, 30·95 % organ.

Substanz mit 3·3 N, 1·05 % Mineralstoffe mit 0·5 P_2O_5 und 0·4 K_2O. Eine vollständige Analyse der Asche von Maikäfern vergl. FARSKY (142), E. WOLFF (149).

IV. Stickstoffreiche Guanosorten.

Peruguano. Dieses wichtige Naturprodukt entstand als eine Folge der Regenlosigkeit der Zone zwischen 13—20° südl. Br. einerseits, des grossen Fischreichthums des Meeres an den Küsten Perus andererseits. Der letztere zieht Massen von Thieren, die sich von Fischen ernähren, an die Ufer und naheliegenden Inselgruppen, und besonders sind es verschiedene Arten von Seevögeln aus der Gattung der Möven, Tölpel, Pelikane, Cormorane, Verkehrtsschnabel etc., die sich in ungeheuren Schaaren auf diesen angesiedelt haben. Durch Anhäufung der Excremente dieser Vögel, manchmal gemengt mit denen von Robben, haben sich die Lager des Peruanischen Guanos gebildet. Die Auswürfe jener Seevögel bestanden vorwiegend aus Harnsäure und Phosphaten. Im Laufe der Jahrtausende häuften sich dieselben bis zu einer bedeutenden Mächtigkeit an, welche auf einer der Chinchasinseln auf 150 Fuss bestimmt wurde. Allmählich haben die frischen Excrete gewisse chemische Wandlungen erfahren und sich in Guano verwandelt. Diese Veränderungen beruhen insbesondere auf den Umsetzungen der Harnsäure, deren diese ja in so hohem Grade fähig ist. Die folgende Analyse von KARMRODT (143) giebt ein Bild von der Mannigfaltigkeit der Bestandtheile des Peruguanos:

In 100 Thln. Peruguano

1. In Wasser löslich:		2. In Wasser unlöslich:	
Harnsaures Ammoniak	12·74	Harnsäure	21·14
Oxalsaures Ammoniak	13·60	Harz	1·11
Stickstoff- u. schwefelhalt. Subst.	3·61	Fettsäure	1·60
Phosphors. Ammoniak-Magnesia	4·00 (?)	Stickstoff- u. schwefelhalt. Subst.	2·29
Phosphorsaures Ammoniak	0·90	Calciumphosphat	18·22
Schwefelsaures Ammoniak	1·82	Eisenphosphat	1·04
Chlorammonium	1·55	Kieselerde	0·64
Kaliumsulfat	3·30		46·04
Chlornatrium	2·44		
	43·96		

Weitere Analysen von BERTELS, VÖLCKEL, WINKLER, OELLACHER vergl. bei LIEBIG (144). Ueber das Vorkommen von Guanin im Guano vergl. dieses.

Dass hier Oxalsäure und Ammoniak durch eine Zersetzung der Harnsäure gebildet wurden, kann nicht bezweifelt werden. In den mittleren und oberen Schichten der Guanolager finden sich ferner mannigfache Concretionen, deren Bildung nur unter Mitwirkung des Wassers denkbar sind. Gehören jene Lager auch der regenlosen Zone an, so herrscht doch von Juli bis November ein dichter Nebel. Dieser im Verein mit nächtlichem Thau und dem beim Wellenschlag gegen die Granitwände der Inseln erzeugten Wasserstaub haben der trocknen Masse eine genügende Menge Feuchtigkeit zugeführt, um die langsame Bildung von Concretionen zu ermöglichen. In den mittleren gelben, meist am höchsten geschätzten Schichten, bestehen die Knollen aus Massen, welche einen krystallinischen Kern von oxalsaurem, kohlensaurem und harnsaurem Ammonium einschliessen. In den unteren braunen Bänken dagegen, welche weniger an Stickstoffverbindungen und mehr Erd- und Alkalisalze enthalten, findet man härtere, krystallinische Knollen, welche vorwiegend aus Alkalisalzen, wie Chlornatrium in Form von Steinsalz und Kaliumsulfat bestehen. Zuweilen wurden auch krystallinische Concretionen von phosphorsauren Salzen und Doppelverbindungen beob-

achtet. Ueber die nähere Zusammensetzung der Concretionen im Peruguano vergl. WICKE (145), KRAUT und KEMPER (146), TESCHEMACHER und HERAPATH (147), BÄBER (148), PHIPSON (113), KARMRODT (143). Neuerdings beobachtete AVERDAM (Privatmitth.) im Roh-Guano Concretionen aus reinem Bi-Ammoniumphosphat in grossen, strahlig krystallinischen Massen. Nicht selten wurden im rohen Guano auch Eier, Federn, Vogelskelette, Steine gefunden.

Der grosse Düngerwerth des Peruguanos war den Eingeborenen des Landes schon im 12. Jahrh. bekannt, welche öde Sandflächen mit seiner Hilfe in fruchtbare Gefilde umwandelten und die den Guano producirenden Vögel durch Gesetze schützten. Aber nach Europa brachte die erste Kunde des Peruguanos und zugleich Proben desselben ALEX. VON HUMBOLDT im Jahre 1802. Trotz vieler Berichte, welche Reisende über die grosse Wirksamkeit des Peruguanos in der alten Welt erstatteten, fand doch erst im Jahre 1840 ein grösserer Import statt, der 1842 für Deutschland durch Vermittlung der Firma J. D. MUTZENBECHER in Hamburg 10000 Ctr. betrug, dann aber rasch stieg. Es wurde zuerst der Abbau der Chinchasinseln in Angriff genommen, welche jährlich 10 Millionen Centner lieferten, wovon etwa ein Sechstel nach Deutschland wanderte. Dieser Guano besass einen einen hohen Stickstoffgehalt, welcher bis zum Jahre 1868 meist von 10—14% variirte (149). Die Phosphorsäure betrug 9·2—13·3%, die Menge der Alkalien 2·5—7·8% (149). Nach VÖLCKER (150) fand sich ungefähr ⅓ des Gesammtstickstoff als Ammoniak, ⅔ als Harnsäure etc. vor, jedoch variirte das Verhältniss beider beträchtlich. BOUSSINGAULT fand den Gehalt an Nitrat wechselnd von 0·1—0·63% und manchmal noch höher (151). Etwa im Jahre 1864 unternahm die Firma OHLENDORFF & Co. in Hamburg das Aufschliessen von seebeschädigtem Guano und später auch von guter Waare mit Schwefelsäure, wodurch das Ammoniak fester gebunden und zugleich der Vortheil einer garantirbaren gleichmässigen Durchschnittszusammensetzung ermöglicht wurde, da die mechanischen Operationen (Absieben, Zerkleinern, Rühren), welche das Aufschliessen erforderte, eine gründliche Durchmischung des Materials zur Folge hatten. Gegen 1870 war der Guano der Chinchasinseln erschöpft und es trat an dessen Stelle der stickstoffärmere Guano der Guanape- und einiger anderer Inseln. Der Stickstoffgehalt desselben variirte nach HEIDEN (152), VÖLCKER (153) von ca. 8—10% und 12—14·8% Phosphorsäure, von welcher etwa der dritte bis vierte Theil (5·3—3·2) in Wasser löslich war. Auch diese neuen Guanovorkommnisse enthielten einen variablen Gehalt von Salpetersäure, welcher nach VÖLCKER (154) manchmal eine Höhe von 3% und mehr erreichte. Mit der Qualität sank auch allmählich die Quantität des jährlichen Imports. Der Hamburger Import von Peruguano, welcher 1876 eine Höhe von ca. 2 Millionen Ctr. erreicht hatte, betrug 1882 noch ca. 185000, 1883 48000 Ctr. Der Lagervorrath im Januar 1885 soll 1 Million Ctr. betragen, neue regelmässige Zufuhren in Aussicht stehen. Näheres über den auf den Inseln noch vorhandenen Gesammtvorrath ist derzeit nicht bekannt.

Der aufgeschlossene Peruguano, welcher in ähnlicher Weise wie das Superphosphat (s. d.) mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellt wird, unterscheidet sich von dem rohen Guano dadurch, dass die Phosphorsäure fast vollständig löslich in Form von Monocalciumphosphat, das Ammoniak ganz an Schwefelsäure gebunden und noch ein Theil des Stickstoffs der Harnsäure in die Form von Ammoniak übergeführt ist (155). Seit einigen Jahren wird der Guano auch im rohen aber gemahlenem Zustand mit garantirten Gehalten verkauft. Von der Gesammtphosphorsäure desselben von 14·1—14·5% fand AVERDAM (156) 5·8—6·4%

in Wasser, 3·1—4% in Lösung von citronensaurem Ammoniak, 8·2—9·2% in kohlensäurehaltigem Wasser löslich.

Die Anglo-Continentale-Guanowerke (vorm. OHLENDORFF) in Hamburg bringen gegenwärtig folgende Guanopräparate in den Handel:

Aufgeschlossener Peruguano I mit 7% Stickstoff, 9½% wasserlösl. P_2O_5, 2% K_2O.

Aufgeschlossener Peruguano II mit 5% N, 10% wasserlösl. P_2O_5, 2% K_2O.

Roher, gemahlener Peruguano I mit 7% N, 14% P_2O_5, 2½% K_2O.

Roher, gemahlener Peruguano II mit 4% N, 20% P_2O_5, 3½% K_2O.

Der Guano war namentlich in den ersten Decennien seines Auftretens beispiellosen Verfälschungen unterworfen, die heute Dank der Thätigkeit der landw. Versuchsstationen nicht lange unentdeckt bleiben können. Als Fälschungsmittel dienten u. A. eisenhaltige Erde, Sand, Torfasche, Gyps und gefärbte Massen, die behufs Nachahmung der Farbe des Guanos fabrikmässig hergestellt wurden.

Andere stickstoffreiche Guanosorten haben derzeit nur untergeordnete Bedeutung. Es gehören dahin: der Ichaboe-Guano von der Ichaboe-Insel 26·25° südl. Br. und 14·16° östl. L. an der SW.-Küste von Afrika, vergl. ANDERSON (157), NIEDERSTADT (158).

Saldanha-Bay-Guano von mehreren Inseln und Riffen der Saldanha-Bay an der SW.-Küste von Afrika und daselbst von Pelikanen u. a. Seevögeln producirt, vergl. HEIDEN, KROCKER u. A. (159).

Ueber afrikanischen Guano, herstammend von den Inseln Halifax, Pamona, Possession und Ichaboe vergl. PETERMANN (398), ferner P. WAGNER (400).

Guano von Patagonien und von den Falklandsinseln, ein stark ausgelaugter Guano, bestehend aus dem Koth und den verwesten Resten der an seinen Gestaden nistenden Pinguine und anderer Seevögel, wozu noch Muscheln, Algen, Krabben etc. kommen. Die Zusammensetzung ist schwankend und der Stickstoffgehalt (0·6—1·8% für patag. Guano, 4·3% für solchen von den Falklands-Inseln) im Allgemeinen niedrig, vergl. VÖLCKER (160).

Der Angamos-Guano besteht aus den jüngsten trocknen Excrementen von Seevögeln und besitzt den hohen Stickstoffgehalt von 19·3—21·1%, vergl. VÖLCKER (161).

Fledermausguano bildet sich in vielen Höhlen Sardiniens, Ungarns, Mährens, Krains, Spaniens, Aegyptens, Texas, Jamaikas und an anderen Orten als eine Ansammlung der Excremente und Reste der Fledermäuse, welche hier, oft eng aneinander gedrängt, ihren Winterschlaf halten. Die Excremente, in welchen man Reste von Käfern, Schmetterlingen etc. vorfindet, sammeln sich aber z. Th. in der dem Winterschlaf vorhergehenden Mästungsperiode, in welcher die Fledermäuse eine bedeutende Gefrässigkeit zeigen. Der Stickstoffgehalt ist ein sehr wechselnder, schwankend von 0·5—9%. In den besseren Sorten findet sich jedoch meist ein hoher Gehalt von 7—9% und darüber. Einen Fledermausguano aus Aegypten fand POPP von schwach wachsgelber Farbe und krystallinischer Structur, herrührend von dem bedeutenden Gehalt an Harnstoff, begleitet von Harnsäure, Kreatin, Phosphaten, welche Bestandtheile er jedoch in den Excrementen der gewöhnlichen europäischen Fledermaus (*Rhinolophus Hipposideros*) nicht nachweisen konnte. Der Gehalt an Phosphorsäure wurde schwankend von 0·7—25%, am häufigsten jedoch zwischen 1—5% gefunden; der Kaligehalt betrug 0·76—1·8%. Mehrfach wurde ein kleiner Gehalt an salpetersauren Salzen constatirt. Näheres über die Zusammensetzung des Fledermausguano vergl. TOD (163), MALAGUTI (164), HARDY (165), POPP (162), PAVESI und ROTONDI (166), MOSER (167), VÖLCKER (168), WEIGELT (169).

V. Rohe und aufgeschlossene Phosphate.

Die Phosphate bilden, vorzugsweise im aufgeschlossenen Zustande, heute eines der gebräuchlichsten Düngemittel. Zwei Momente waren es besonders, welche die Einführung und technische Zubereitung derselben bewirkt haben: die

Betonung der Notwendigkeit des phosphorsauren Kalkes für die Pflanze durch LIEBIG, und der etwa um dieselbe Zeit beginnende Import des Peruguanos. Die grossen Erfolge, welche mit dem letzteren erzielt wurden, veranlassten nämlich das Suchen nach weiteren Guanovorkommnissen. Auf einer Koralleninsel des stillen Oceans, der Baker-Insel, fand sich ein Lager von Guano, welcher 1855 nach Amerika und seit 1860 auch nach Deutschland exportirt wurde. Die Wirkungslosigkeit desselben auf dem Felde veranlasste dazu, das Material mit Schwefelsäure aufzuschliessen (vergl. d. historischen Theil). Es entwickelte sich die Industrie der Superphosphatbereitung, welche indessen schon 1840—50 in England mit den dort vorkommenden Koprolithen nach Analogie der Knochenaufschliessung geübt worden war. Die Untersuchung des Bakerguanos ergab, dass derselbe wesentlich verschieden vom Peruguano zusammengesetzt ist, indem er wenig Stickstoff, wenig organische Materie, dagegen sehr viel phosphorsauren Kalk enthält. Auf dem hohen Gehalt an diesem beruhte der Werth desselben als ein vorzügliches Material für die Fabrikation der Superphosphate. Neue Funde ähnlicher Art, herstammend von der Jarvis-, Howland-, Malden-Insel, reihten sich an. Nachdem man erkannt hatte, dass alle Materialien, welche reich sind an Phosphaten und gleichzeitig nicht zu viel Carbonat enthalten, mehr oder weniger für die Herstellung von Superphosphat geeignet sind, erweiterte sich bald der Kreis der brauchbaren Rohmaterialien durch neue Phosphatfunde in verschiedenen Ländern und Welttheilen. Ausser den bereits erwähnten Coprolithen wurden nunmehr mineralische Phosphorite, Apatit, Knollenphosphate etc. ausgebeutet und den Superphosphatfabriken zugeführt.

Die Rohmaterialien der Superphosphatfabrikation (Rohphosphate).

Fast alle Rohphosphate haben das Gemeinsame, dass sie neben ihrem Gehalt an Phosphat noch kleinere oder grössere Mengen von Erdcarbonat, Fluor, Chlor, Sulfat, Silicat und Sand enthalten, durch welche der Procentgehalt des Werthbestandtheils, Phosphorsäure, beeinflusst wird. Die Brauchbarkeit der betr. Materialien wird namentlich beeinträchtigt durch das mit dem Phosphat meist vergesellschaftete Carbonat und das oft beigemengte Eisen- und Thonerdephosphat. Sie hängt auch ab von dem physikalischen Zustand der bald amorphen, bald krystallinischen Massen. Nach ihrem Ursprung lassen sich die Rohphosphate in folgender Weise näher eintheilen:

a) Die Knochenphosphate.

Die Knochenasche wird in grossen Massen aus Süd-Amerika importirt. Sie stammt aus den baumlosen Ebenen der Laplata-Staaten und der brasilianischen Provinz Rio Grande, wo in Ermanglung von Brennmaterial die Knochen der in ungeheurer Zahl dort weidenden Rinder und Schafe zu Heizzwecken dienen müssen. Die gesammelte Asche wird exportirt und bildet heute ein werthvolles Material für die Superphosphatfabriken. Im Jahr 1883 wurden 328000 Centner nach Europa eingeführt, wovon Deutschland mehr als die Hälfte consumirte. Die Knochenasche enthält im Allgemeinen 70—80% phosphorsauren Kalk, 5—6% kohlensauren Kalk, 2% Magnesiumphosphat, 3% Fluorcalcium, 2—5% unvollständig verbrannter organischer Substanz, die einen Stickstoffgehalt von ca. 0·5% bedingt, endlich ca. 7% und oft mehr (bis 16%) Sand. In Folge der starken Erhitzung sind ausserdem gewöhnlich einige Procente kaustischen Kalkes vorhanden (113).

Abgenutzte Knochenkohle besteht im Wesentlichen aus den Abfällen gebrauchter und frischer Knochenkohle. Dieses Material wird in grossen Massen bei der Rübenzuckerfabrikation, in relativ kleinen Mengen zur Darstellung von

Kartoffelzucker verwendet. Die »ausgebrauchte Knochenkohle«, sowie die bei der Operation des Wiederbelebens sich abspülenden feinpulvrigen Theile, die sogen. »Waschkohle«, endlich der bei der Knochenkohlenfabrikation abfallende Staub, von dem ein Theil auch in der Wichse- und Farbefabrikation (Beinschwarz) verwendet wird, wandern in die Superphosphatfabriken.

Im Allgemeinen schwankt der Gehalt des Materials an phosphorsaurem Kalk von 25—75%, die niederen Gehalte finden sich aber meist nur bei der durch organische Materie, Sand etc. stärker verunreinigten Waschkohle, namentlich wenn dieselbe vor dem Verkauf nicht nochmals mit Salzsäure behandelt wurde, was aber meistens geschieht. Diese letztere Behandlung wird so geleitet, dass fast nur Calciumcarbonat, nicht aber das Phosphat gelöst wird.

Die gebrauchte Knochenkohle enthält stets einen kleinen Stickstoffgehalt, der bei starker Beladung mit organischen Substanzen bis 2% betrug (113). Der Gehalt an Calciumcarbonat schwankte von 1·5—15% (112). Ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der gebrauchten Knochenkohle von neuem Spodium bildet der oft hohe Gehalt an Gyps, der bis zu mehreren Procenten anwächst (409).

b) Die Guanophosphate sind gebildet in ähnlicher Weise, wie der Peruguano (s. d.) durch eine Ansammlung der Excremente und sonstiger Reste von Seevögeln insbesondere auf kleinen in der Nähe des Aequators gelegenen Koralleninseln, oder geschützt gelegenen Felsenplateaus an der Meeresküste. Durch den Einfluss der Sonnenhitze, und den Wasserstaub der Brandung, der bei der niederen Lage der Inseln die Massen feucht erhält, hat dieser Guano nach seiner Entstehung tiefgreifende Umwandlungen erfahren. Die organischen Substanzen sind verwest, die Fäulnissprodukte ausgelaugt oder verflüchtigt, und so erklärt sich, dass zuletzt ein Material zurückblieb, welches arm ist an organischen Substanzen und Stickstoff, dagegen vorwiegend aus dem, den Lösungsvorgängen mehr wiederstehenden Calciumphosphat mit etwas Carbonat besteht. Durch die folgenden, von E. GÜSSEFELD (113) mitgetheilten Analysen, möge die Zusammensetzung der Guanophosphate veranschaulicht werden.

	Guanophosphate von Inseln des stillen Oceans			
	Guano der Baker-Insel 1872	Guano der Howland-Insel 1872	Guano der Enderburry-Insel	Guano der Malden-Insel
Feuchtigkeit	10·21	11·59	11·67	5·48
Chem. geb. Wasser	—	—	—	—
Phosphorsäure *)	32·23	32·30	37·41	36·32
Kalk	41·40	40·07	42·01	48·50
Magnesia	1·23	1·05	1·56	1·45
Eisenoxyd	—	—	0·17	0·01
Kohlensäure **)	4·60	1·51	—	2·54
Schwefelsäure	2·43	0·48	0·60	1·11
Fluor	0·54	0·65	0·25	0·43
Chlornatrium	0·56	0·51	—	0·86
Unlösliches, Sand	—	—	—	0·83
Organische Stoffe ***)	6·80	11·84	6·33	2·11
Kali	—	—	—	0·46
	100·00	100·00	100·00	100·10
*) entsprechend Tricalciumphosphat	70·36	70·51	81·67	79·29
**) „ „ Calciumcarbonat	10·07	3·43	—	5·77
***) enthaltend Stickstoff	0·47	0·48	0·24	—

Weitere Analysen von Guanophosphaten, herstammend von der Baker-, Jarvis-, Howland-, Malden-, Starbuck-, Enderburry- und anderen Inseln des stillen Oceans, vergl.: LIEBIG (170), BARRAL (171), S. W. JOHNSON (172), HELLRIEGEL (173), HAGUE (174), WEINHOLD (175), KROCKER, v. GROTE, FITTBOGEN, DIETRICH, SCHULZ (176), P. WAGNER (177), C. GILBERT und TZSCHUCKE (178), SCHUMANN und HEIDEN (179), VÖLCKER (180), CHERSON (181).

Ueber die allgemeinen Verhältnisse des Vorkommens dieser Guanophosphate vergl. HAGUE (174) und L. MEYN (182).

Fast vollständig abgebaut ist der an den Abhängen der Bai von Mejillones vorkommende sogen. Mejillones oder Boliviaguano, der früher in grossen Massen als ein vorzügliches Rohmaterial für Superphosphate importirt wurde. Derselbe bestand vorwiegend aus Calciumtriphosphat und Magnesiumbiphosphat. Analysen desselben vergl. FRESENIUS und NEUBAUER, MARCKER, H. v. LIEBIG, KARMRODT in WAGNER's Lehrbuch (113), sowie bei ERNI (183) und VÖLCKER (180).

c) Mineralphosphate bilden eine besondere Gruppe der Rohphosphate des Handels, einschliessend die Apatite, Phosphorite, Koprolithen, Osteolithen, die Navassa-, Sombrero-, Curaçao- und ähnliche Phosphate. Von Guanophosphat sind sie dadurch unterschieden, dass die in ihnen enthaltene Phosphorsäure, wenn sie auch meist schon einmal zum Aufbau des Thier- und Pflanzenleibes gedient hat, doch in Folge mechanischer und chemischer Umlagerungsprocesse, die Form und Eigenschaften von Verbindungen rein mineralischen Ursprungs mehr oder weniger angenommen hat. Dem entspricht das starke Zurückweichen der organischen Materie, das Auftreten in steinartig harten Concretionen oder in Massen von krystallinischem Gefüge (Apatit) (113). Nach dem Ursprung und dem mehr oder weniger ausgeprägten mineralischen Charakter unterscheidet man die folgenden wichtigeren mineralischen Rohphosphate:

Das Navassaphosphat, von der Insel Navassa östlich von Jamaica und südwestlich von Haiti, ein in den Spalten, Becken, Klüften des Korallenriffes vorkommendes, durch Umwandlung von Guano gebildetes Phosphat von oolithischer Struktur. Der Gehalt an Phosphorsäure schwankt von 31·2—36·4 %, an Carbonat von 2·7—6·8 %, an Wasser von 1·0—10·7 %, an organischen Stoffen 4·1—8·7 %, Sand 1·5—3·0 %. Der zwischen 8—15 % betragende Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde beeinträchtigen den Werth dieses Materials für die Superphosphatfabrikation (113, 182). Dasselbe kommt seit Jahren nicht mehr nach Europa und hat daher nur noch historisches Interesse. Analysen von Navassaphosphat vergl. ULEX (184), ULBRICHT, BRETSCHNEIDER, C. GILBERT (185), VÖLCKER (180). Das Sombrerophosphat von der Insel Sombrero und einigen andern kleinen Inseln West-Indiens scheint ähnlicher Entstehung zu sein wie das vorgenannte (113, 182). Ausser den Parthieen von oolithischer Struktur kommen überall auch solche von gleichmässig dichter Beschaffenheit vor. Von dem Navassaphosphat war es vortheilhaft dadurch unterschieden, dass es nur ca. 2 % Thonerde und Eisenoxyd enthielt, doch hat sich mit dem zunehmenden Abbau des jetzt erschöpften Lagers die Qualität mehr und mehr verschlechtert. Analysen vergl. WICKE (186), RITTHAUSEN (187), PHIPSON (188), VÖLCKER (180).

Zu derselben Gruppe von Phosphaten dürfte nach Vorkommen und Entstehung das Curaçao-Phosphat zu zählen sein, welches eines der wichtigeren Rohmaterialien neueren Fundes (gegen 1875) repräsentirt, von welchem 1883 über Hamburg 138000 Ctr. importirt wurden. Dasselbe stammt von der Insel Curaçao vor der Mündung des Golfs von Venezuela im Karaibischen Meer, wo es als felsiger Gesteinswall am Fusse eines Korallenkalkberges auftritt. Die besseren Qualitäten enthalten 85—87 % und zuweilen noch mehr Tricalciumphosphat, nebst geringen Mengen Eisenoxyd und wechselnden Mengen, meist 4—7 % Calciumcarbonat. Nähere Mittheilungen über dieses Phosphat nebst Analysen von C. GILBERT vergl. L. MEYN (213). Weitere Analysen vergl. PETERS (214), KROCKER und KARMRODT (215).

Nicht weit von Curaçao befindet sich die holländische Insel Aruba (Leewards-Insel), auf welcher ein Phosphat (Arubainselphosphat) vorkommt, das in bedeutender Menge abgebaut und exportirt wird. In Hamburg wurden 1883 164000 Ctr. Phosphat von Aruba importirt. Nach Analysen von VÖLCKER schwankt der Gehalt desselben an Calciumphosphat von 63—76§, neben welchem wechselnde Mengen von Calciumcarbonat (bis 15·2§) und reichlich Eisenoxyd und Thonerde auftreten (180). Nordöstlich von Aruba liegen die Aves-Inseln, von welchen der Avesguano stammt. Analysen desselben vergl. MÄRCKER und HEIDEN (402).

Auch auf einigen andern Inseln des caraïbischen Meeres wurden Phosphate gefunden. Wir erwähnen nur noch jenes von der Felseninsel Redonda (kleine Antillen), welches im Wesentlichen ein Eisen- und Thonerdephosphathydrat bildet (180). Ueber die Phosphate von der Insel Rata (bei der grösseren Insel Fernando de Norouha, nordöstlich vom Cap San Roque) vergl. PELLET und Analysen von VÖLCKER u. A. (399). Ueber Razaphosphat von der Insel Raza, einer kleinen Felsinsel im californischen Golf vergl. VÖLCKER (180).

Der Apatit bildet seiner Reinheit wegen eines der vorzüglichsten Rohmaterialien für die Superphosphatfabrikation und wird für diesen Zweck insbesondere in Norwegen (Krageroe, Snarum) und in Canada bergmännisch gewonnen. Als einer der besten Apatite wird der in saftgrünen Krystallen auftretende Apatit der Laurenzia-Mine in Canada bezeichnet (112). Die canadischen Apatite sind stets fluorhaltig, durch Eisenoxydulgehalt grün, oder durch Eisenoxyd roth gefärbt. Sie sind meist stark mit Quarz und mit Silicaten durchwachsen, ein Umstand, der das Aufschliessen (s. unten) erschwert. Die norwegischen Apatite sind vorzugsweise Chlorapatite, das Chlorcalcium aber oft ersetzt oder begleitet von Calciumoxyd und Calciumcarbonat (409). Auch hier besteht die Gangart vorwiegend aus Silicaten, von denen ein Theil durch Säure zersetzbar ist. Die Prima-Sorte ist durch genaues Auslesen bis auf 83—87§ Calciumphosphat angereichert und wird vorzugsweise exportirt. Im Allgemeinen beträgt der Gehalt der besseren käuflichen Apatitsorten 37—43§ Phosphorsäure, 50—53·5§ Kalk, 1—2§ Eisenoxyd und Thonerde (112, 113).

Analysen canadischer Apatite vergl. HUTTON (189), VÖLCKER (180).

Estramadura-Phosphorit. Die Fundstätten desselben liegen vertheilt in einem Raume, dessen nördliche Grenze durch das schwache Lager bei Prebejos, dessen westliche Grenze durch Marvas in Portugal markirt ist, während sich südwärts die Lager bis Alburquerque, ostwärts bis Logrosan erstrecken. Die Phosphorite lagern entweder im Granit oder in Uebergangskalken (Devon) (190). Die Textur des Minerals ist sehr mannigfaltig und sind hiernach die verschiedenen Varietäten, als krystallinische, strahlige, fasrige, schalige, dichte, erdige zu unterscheiden. Wenn auch das reinere Mineral einen Phosphatgehalt von 76—86§ besitzt, so stellt sich doch der Durchschnittsgehalt ganzer Ladungen nach VÖLCKER (180) niedriger; bei den besten selten höher als 70—72§, und bei der Mehrzahl auf 60—65§ Calciumphosphat.

Dies ergiebt sich auch aus neuen Analysen von NIEDERSTADT (191). Der Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde beträgt 0·8—1·5§ (191) oder auch mehr (180, 192); der Gehalt an Fluorcalcium 1—2§ (191), doch wurde in anderen Fällen (190) ein höherer Fluorgehalt nachgewiesen. An Quarz sind in der käuflichen Waare 3—30§, an Calciumcarbonat 7—14§ vorhanden. Analysen einzelner Varietäten, ausgeführt in der Bergakademie zu Madrid, vergl. WOLFENSTEIN (190). Ausführliche Mittheilungen über Vorkommen und Abbau des Estramaduraphosphorits vergl. auch bei GRUNER (422).

Der Nassauer Phosphorit findet sich in Nassau in der Lahn- und Dillgegend und wurde 1864 durch den Bergwerkbesitzer VICTOR MEYER bei den

Schürfarbeiten auf Braunstein in der Nähe von Staffel bei Limburg entdeckt. Indem man nach weiteren Fundorten suchte, zeigte sich die Gegend am ergiebigsten, wo im mittleren Laufe des Lahnflusses Kalkstein und Schiefer, Grünstein und sogen. Schalstein zusammentreffen. Die bedeutendsten Lager finden sich bei Wetzlar, zwischen Limburg und Weilburg und namentlich am linken Lahnufer unterhalb Weilburgs. Der Phosphorit wird als Auslaugungsprodukt eines an Phosphorsäure reichen (1—6 %) Gesteins, des Schalsteins betrachtet, welche Ansicht besonders dadurch gestützt wird, dass völlig zersetzter Schalstein (Schalsteinthon) meist die besten Phosphoritlager begleitet. Gleichzeitig scheinen die das Liegende des Phosphorits bildenden devonischen Kalksteine bei dessen Bildung mitgewirkt zu haben, da man in den, ohne Berührung mit Kalkstein auftretenden Schalsteinzügen der Lahn- und Dillgegend bis jetzt keine Phosphoritlager gefunden hat (113). Die Gehalte des Lahnphosphorits an Calciumphosphat schwanken nach H. und E. Albert innerhalb der weiten Grenzen von 25—70 % (113). Sorten, die weniger als 50 % enthalten, können nicht mehr wohl zur Superphosphatbereitung dienen. Ferner betragen die Gehalte an Calciumcarbonat 3·2—5·2 %, an Fluor 1·8—3·2 %, an Eisenoxyd und Thonerde 2·4—9·5 %, an unlöslichen Silikaten 10·6—28·4 %. Der Phosphorit wird bergmännisch gewonnen, von Nebengestein möglichst befreit und gemahlen. Das bedeutendste Mahlwerk von H. und E. Albert zu Fürfurt an der Lahn liefert allein ca. 12½ Millionen Kilo Phosphoritmehl pro Jahr (113). Weitere Analysen von Lahnphosphorit vergl. Fresenius (193), Eichhorn, Wicke, Dietrich und König, Th. Petersen (194).

Allgemeines über das Vorkommen und die Produktionsverhältnisse vergl. C. A. Stein (195) und L. Meyn (182). Dem Nassauer und Estremadura-Phosphorit ähnlich ist das sogen. Lotphosphat oder Bordeaux-Phosphat, vorkommend in dem Dep. Tarne-et-Garonne und Lot (210, 211, 180).

Die Knollenphosphate zeigen eine dem Nassauer Phosphorit ähnliche Zusammensetzung. Sie treten in unförmigen, löcherigen, oft zerreiblichen, thonigen, an der Zunge haftenden Stücken oder auch in nierenförmigen, feinfasrigen Concretionen, besonders in der Jura-Formation auf. Ein bekanntes Lager findet sich bei Amberg in Bayern, welches einen Phosphorit von ca. 80 % Calciumphosphat liefert. Weitere Fundstellen kommen vor bei Bamberg, dann im Badischen, Württemberger und Allgäuer Jura, sowie in dem norddeutschen Jura der Wesergebirge und des Teutoburger Waldes (182) und in Schluchten des Samländischen Strandes an der Ostsee (200). Aehnliche Vorkommnisse finden sich in Süd-Russland (bei Kursk) (182), in russisch und österreichisch Podolien (196), in der belgischen Kreide bei Ciply (199), in der böhmischen Kreide zu Schwarzenthal bei Johannisbad (202, 203, 204). Die aus russisch Podolien stammenden fluorreichen Phosphate bilden oft Kugeln von 8—10 Centim. Durchmesser, glatter Oberfläche, grauschwarzer Farbe, radialfaseriger Struktur und zeigen häufig eine mit Eisenocker erfüllte Höhlung (196). Das für die Düngerfabrikation wichtigste Knollenphosphat bildet das Carolinaphosphat, welches in dem ausgedehnten Kalkgebiet des Beckens von Charleston in Süd-Carolina, vorzugsweise an den Ufern der Flüsse und Sümpfe auftritt. Es besteht aus löcherigen, unregelmässig geformten Stücken, welche oft Reste zersprungener Kreidepetrefacten enthalten. Die aus dem Fluss gewonnenen Phosphate sind von dunkelgrauer, fast schwarzer Farbe, eisenoxydulhaltig und verhältnissmässig werthvoller, als die eisenoxydhaltigen Phosphatnieren aus dem Lehm und Sand. Die ersteren zeigten nach Völcker (180) einen Phosphorsäuregehalt von 25·3—28·4 %, die letzteren

22·0—26·5%. Nach einer von GÜSSFELD (112, 113) mitgetheilten Analyse der besten Sorte, sogen. River-Phosphat, enthielt dasselbe im trockenen Zustande: 27·6% Phosphorsäure, 60% Tricalciumphosphat, 10·3% Calciumcarbonat, 3·43% Fluor, 7·7% organische Substanz, 7·8% Sand etc. In Hamburg wurden 1883 100000 Ctr. Carolinaphosphat importirt. Vergl. auch GRUNER (422).

Koprolithen und Osteolithen (Knochenbreccien) sind den Knollenphosphaten nach Form und Zusammensetzung ähnlich, bestehen aber aus versteinerten Kothmassen und Knochen vorweltlicher Thiere. Es sind zahlreiche Fundorte, namentlich in England und Frankreich bekannt, welche vorwiegend dem Diluvium oder der Lias-, Keuper-, Muschelkalk-Formation angehören.

Die im Handel bekanntesten Koprolithen sind wohl die Suffolk-Koprolithen (harte, glänzende, ockerbraune Knollen), welche schon bald nach ihrer Entdeckung (1846) in ähnlicher Weise wie die Knochen, mit Schwefelsäure aufgeschlossen wurden. Der Phosphatgehalt schwankt von 45—65% und beträgt im Mittel ca. 54% neben 10% Carbonat, 9% Eisenoxyd und Thonerde, 3% Fluor etc. (182, 180). Sehr verbreitet sind die Koprolithen in der Grünsandformation, besonders in England, wo sich in der Gegend von Cambridge bedeutende Lager von solchen vorfinden, welche 56·8—63·6% Tricalciumphosphat (180) neben einem hohen Gehalt von Eisenoxyd und Thonerde (17—20%) enthalten. Auch in Deutschland fanden sich in der Grünsandsteinformation Koprolithen, jedoch von sehr geringem Werth, in der Gegend von Aachen (207). In Frankreich bildet das Kreidelager eine Fundstätte von Koprolithen in den Dep. Ardennen und Maas, von denen ein Theil im rohen, gemahlenen Zustand zum Düngen benützt wird (182). Das bedeutendste Lager findet sich dort aber in der Nähe der Schweizergrenze zu Bellegarde im Dep. de l'Ain (197, 198) und ähnliche Vorkommnisse bei Morteau (201) und im Dep. du Cher (205); ferner bei Boulogne (182) und im Grünsand des Meuse-Departements (209). Wahrscheinlich zählen manche dieser Funde zum Theil zu den Knollenphosphaten, da sich eine scharfe Grenze zwischen diesen und den Koprolithen nicht ziehen lässt.

Erwähnenswerth sind noch die Koprolithen resp. Pseudokoprolithen von Helmstädt (Herzogth. Braunschweig) (206) und bei Peine an der Grenze von Hannover und Braunschweig (182); ferner jene, welche in der böhmischen Kreideformation bei Teplitz (208) und in den Gaultformationen in vielen Cantonen der Schweiz auftreten (212).

Noch keine Bedeutung haben als Rohmaterialien erlangt die in den sogen. Knochenhöhlen oft reichlich angehäuften fossilen Knochen einer verschwundenen Generation von Raubthieren, wie Bären, Hyänen etc., noch auch die sogen. Knochenbreccie, entstehend aus den an den Spalten des Hochgebirges verunglückten und später von thonigem Schlamm bedeckten Thiere. Ueber diese Bildungen vergl. MEYN (182) und RÜMPLER (112).

Phosphate, welche als Nebenprodukte bei der Entphosphorung des Eisens gewonnen werden.

Das Kladnophosphat wurde auf der Adalberthütte in Böhmen gewonnen, wo man die zerkleinerten und gerösteten Erze, um den für die Roheisengewinnung schädlichen Phosphorsäuregehalt zu verringern, mit wässeriger schwefliger Säure behandelte, wodurch phosphorsaure Thonerde und etwas Eisen in Lösung gehen. Durch Erhitzen gewann man die schweflige Säure zum abermaligen Gebrauch wieder. Dabei schied sich Thonerdephosphat gemengt mit wenig Eisen- und Kalkphosphat ab und kam nach dem Trocknen als weisses, lockeres Pulver in den Handel, welches auf Kalksuperphosphat und Alaun verarbeitet wurde (216). P. WAGNER's (113) Analyse ergab 18·8 Feuchtigkeit, 13·8 gebundenes Wasser, 32·5 Phosphorsäure, 4·8 Eisenoxyd, 25 Thonerde.

Die Thomasschlacke bildet das Nebenprodukt bei der Entphosphorung

des Roheisens zu Stahl nach dem Verfahren von THOMAS und GILCHRIST, welches die Verarbeitung von stark phosphorhaltigem Roheisen gestattet (vergl. Eisen). Die Thomasschlacke enthält 15—20% Phosphorsäure, ferner ergab eine Analyse (217) bei einem Gehalt von 19·33% Phosphorsäure, 6·20% Kieselsäure, 1·72 Kohlensäure, 0·56 Schwefel, 9·74 Eisenoxydul, 9·50 Manganoxydul, 47·60 Kalk, 2·68 Thon, Sand. Nach einer Analyse von MILLOT betrug der Mangangehalt nur 0·30% bei einem Eisengehalte von 12·60%; offenbar sind diese Mengenverhältnisse sehr wechselnde (218), vergl. auch GRUNER (422). Diese Schlacke eignet sich weniger zur Darstellung von Superphosphat, als zur Herstellung eines Präcipitats (vergl. präcipitirter, phosphorsaurer Kalk unten).

Wie ergiebig diese neue Phosphorsäurequelle werden kann, geht daraus hervor, dass allein das Ilseder Hüttenwerk bei einer Roheisenproduktion von 80 Mill. Kgrm. 5·6 Mill. Kgrm. Phosphorsäure in den Schlacken abwirft (218).

Fabrikation der Superphosphate.

Nur in seltenen Fällen lohnt es, die soeben beschriebenen Rohphosphate im rohen feingemahlenen Zustande auf dem Acker zu verwenden. In der Regel beobachtete man dabei keinen oder nur geringen Erfolg. Nur im Gebiet der Hochmoore kommt derzeit die Anwendung gepulverter Rohphosphate noch in Frage, da hier bereits über günstige Resultate berichtet werden konnte. (Man vergl. die Arbeiten der Moor-Versuchsstation in Bremen, deutsche landw. Presse, X. Jahrg. 1883, No. 18, 26, 30).

Die allgemeinste Verwendung der Rohphosphate besteht in der Fabrikation des Superphosphates, d. h. eines Düngemittels, welches die Phosphorsäure vollständig oder theilweise in wasserlöslicher Form enthält. Der Prozess, auf welchem diese Umwandlung beruht, vollzieht sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das feingemahlene Phosphat und wird als das »Aufschliessen« des Phosphates bezeichnet. Da die Phosphorsäure in den genannten Rohmaterialien fast immer als Tricalciumphosphat anwesend ist, so wählt die theoretische Betrachtung diese Verbindung zum Ausgangspunkt. Der Prozess des Aufschliessens beruht auf der folgenden Gleichung:

$$Ca_3P_2O_8 + 2H_2SO_4 + 5H_2O = (CaH_4P_2O_8 + H_2O) + 2(CaSO_4 + 2H_2O).$$

Hiernach erfordern 100 Thle. Tricalciumphosphat 63·1 Thl. Schwefelsäurehydrat und 29 Thle. Wasser, resp. 92·1 Schwefelsäure von 68·5 proc. Schwefelsäurehydrat oder 53·1 proc. Schwefelsäureanhydrid. Wendet man mehr Schwefelsäure an, als dieser Gleichung entspricht, so ist dies nicht allein Verschwendung, sondern auch für die Herstellung trockener Waare von Nachtheil, da das entstehende Phosphorsäurehydrat eine hygroskopische Beschaffenheit des Produktes bedingt. Verwendet man weniger Schwefelsäure, so kann es die Erscheinung des Zurückgehens (s. unten) zur Folge haben.

Vermischt man nun in dem angegebenen Verhältnisse Tricalciumphosphat, Schwefelsäure und Wasser, so findet eine starke Erwärmung statt, und nach längerer Zeit der Einwirkung (3—4 Tage) findet man in einem mit viel Wasser bereiteten Auszug die gesammte Phosphorsäure in der löslichen Form des Monocalciumphosphates vor. Aber die nähere Untersuchung des Vorganges (113) hat gelehrt, dass der Prozess in zwei Phasen verläuft. Die erste sofortige Einwirkung der Säure macht nur zwei Drittel der Phosphorsäure in Wasser löslich, und zwar als Phosphorsäurehydrat; in der zweiten Phase setzt sich das letztere mit dem noch vorhandenen Rest von Tricalciumphosphat allmählich um, so dass alle

Phosphorsäure schliesslich die Form des Monocalciumphosphats annimmt. Diese beiden Phasen des Prozesses sind auszudrücken durch die Gleichungen:
1. $3(Ca_3P_2O_8)+6(H_2SO_4)+2H_2O=2(H_6P_2O_8)+Ca_3P_2O_8+6(CaSO_4+2H_2O)$,
2. $2(H_6P_2O_8)+Ca_3P_2O_8+3H_2O=3(CaH_4P_2O_8+3H_2O)$.

Der zweite Prozess vollzieht sich viel langsamer als der erste, z. Th. aus dem Grunde, dass der auskrystallisirende Gyps Theilchen des unaufgeschlossenen Phosphates einhüllt und dadurch die Einwirkung der Säure erschwert. Je mehr das Rohphosphat eine amorphe (wie bei den Knochen und Guanophosphaten), nicht steinartig krystallinische (wie bei den Mineralphosphaten) Beschaffenheit hat, und je feiner es gepulvert ist, um so vollständiger verläuft der zweite Process, um so mehr gelingt es, fast die ganze Menge des unlöslichen dreibasischen Kalkphosphates in löslichen einbasisch phosphorsauren Kalk umzuwandeln und ein vollkommen trockenes, nur geringe Mengen freier (hygroskopischer) Phosphorsäure enthaltendes Superphosphat zu gewinnen [nach P. WAGNER (113)]. Bei den Mineralphosphaten wird der Prozess des Aufschliessens auch verzögert durch den Umstand, dass sie fast immer von Quarz und von zersetzbaren Silicaten durchwachsen sind, wie z. B. die norwegischen und canadischen Apatite. Die Schwefelsäure muss genügen, um das Silicat, welches das Phosphat einhüllt, möglichst zu zersetzen. Dieser Process erfordert viel Zeit. Im frischen Superphosphat aus canadischem Superphosphat waren 2·5—3$\%$ ungelöste Phosphorsäure und erst nach 4—6 Monaten war das Fabrikat trocken und enthielt noch 0·6—0·9 ungelöste Phosphorsäure (409).

Die zum Aufschliessen nothwendige Menge Schwefelsäure lässt sich berechnen, wenn der Gehalt an Tricalciumphosphat bekannt ist. Dabei ist jedoch der fast nie fehlende Gehalt der Phosphate an Calciumcarbonat, Fluor- und Chlorcalcium und an zersetzbaren Silikaten zu berücksichtigen, welche zu ihrer Ueberführung in krystallinischen Gyps resp. Sulfat einer bestimmten Menge Schwefelsäure und Wasser bedürfen, die sich mit Ausnahme des zur Zersetzung des Silicats nothwendigen Theiles durch Rechnung leicht finden lässt. Es ergiebt sich dann die theoretisch erforderliche Menge Schwefelsäure und Wasser, also auch der Concentrationsgrad der Säure. Von dem letzteren weicht die Praxis bald mehr, bald weniger ab. Je nach der Natur, der Pulverung, der Zusammensetzung des Rohphosphates, dem Silikatgehalt und dem in Anwendung zu bringenden Aufschliessungsverfahren wird man bald eine verdünntere, bald concentrirtere Säure, bald eine grössere, bald eine geringere Menge zum Aufschliessen verwenden müssen, um bei rentabelstem Betrieb ein Superphosphat von grösstmöglichem Gehalte an löslicher Phosphorsäure, von physikalisch günstigster Beschaffenheit und genügender Haltbarkeit zu erzielen. Die aus der chemischen Zusammensetzung des Rohproduktes oder durch das in RÜMPLER's Handbuch (112) pag. 74 angegebene sehr brauchbare Titrirverfahren ermittelte Säuremenge bildet nur die Grundlage zu einer genauen Feststellung der richtigen Concentration und Menge der Säure auf empirischem Wege, d. h. durch Versuche im Kleinen.

Ein die Herstellung vollwerthiger Superphosphate erschwerender Vorgang besteht in dem »Zurückgehen« derselben. Man versteht darunter das Wiederunlöslichwerden der durch Aufschliessen löslich gemachten Phosphorsäure. Besonders häufig wird das »Zurückgehen« beobachtet bei Superphosphaten, welche aus Eisenoxyd und Thonerde-haltigen Rohmaterialien hergestellt sind, wohin viele Phosphorite und Knollenphosphate etc. zählen. Die Ursachen des Zurückgehens

sind noch nicht vollständig aufgeklärt. P. WAGNER (113) ist der Ansicht, dass das beim Aufschliessen solcher Phosphate entstehende Eisenoxyd- und Thonerdephosphat zur Bildung eines unlöslichen, aus Eisenoxyd, Kalk, Thonerde, Phosphorsäure bestehenden Niederschlages Veranlassung gebe, dessen Zusammensetzung eine wechselnde zu sein scheint und näher noch nicht ermittelt ist. A. MILLOT (219) zeigte, dass der von Kalksalzen durch heisses Wasser befreite unlösliche Rückstand ein Gemenge bildete der beiden Ferriphosphate $2P_2O_5 \cdot Fe_2O_3$ und $3P_2O_5 \cdot 2Fe_2O_3$. ERLENMEYER (220) hatte beobachtet, dass das Monoferriphosphat, $Fe_2O_3(P_2O_5)_3(H_2O)_6$, sich schon in der Kälte allmählich umsetzt in das schwer lösliche WINKLER'sche Salz, $Fe_2O_3(P_2O_5)_2(H_2O)_8$, unter Abscheidung des dritten Mol. der Phosphorsäure im freien Zustande und will darin den Grund des Zurückgehens eisenhaltiger Superphosphate erkennen (221). Ist Thonerde vorhanden, so kann das Ferriphosphat etwas Aluminiumphosphat enthalten, doch scheinen die Thonerdephosphate eine grössere Löslichkeit als die des Eisens zu besitzen. Die Löslichkeit des Thonerdephosphats erhellt z. B. deutlich daraus, dass eine Superphosphatlösung mit Alaun versetzt, sich zwar beim Erwärmen trübt, beim Abkühlen wieder klar wird, während die mit Eisenoxydsalz versetzte Lösung einen bleibenden Niederschlag erzeugt (409). C. F. MEYER (222) zeigt, dass das saure Ferriphosphat auch bei Einwirkung auf Tricalciumphosphat nahezu ein Drittel seiner Phosphorsäure unlöslich werden lässt. Der Bildung eines unlöslichen Eisenphosphates günstig ist jede Erwärmung beim Aufschliessen (113). Es beruht dies wahrscheinlich darauf, dass die Verwandlung des Monoferriphosphates und des Monoaluminiumphosphates in die basischen Verbindungen durch die Wärme begünstigt wird (220, 222). Man pflegt daher die eisenhaltigen Phosphate, damit das Eisenoxyd möglichst intact bleibe, mit etwas dünnerer Säure aufzuschliessen, ferner den frischen, noch heissen Superphosphatbrei durch Ausbreiten auf dem Boden möglichst schnell abzukühlen (113, 112). Doch nur unvollständig erreicht man damit den beabsichtigten Zweck; die dünnere Säure wirkt nicht nur weniger kräftig auf das Eisenoxyd, sondern auch schwächer auf das Kalkphosphat, so dass ein grösserer Rückstand von unaufgeschlossenem Material hinterbleibt; dann könnte also die von C. F. MEYER (222) angegebene Reaktion zwischen Monoferriphosphat und Tricalciumphosphat statthaben. Die Erfahrung zeigt, dass die angegebene Vorsichtsmaassregel zwar der sofortigen Bildung grösserer Mengen zurückgegangener Phosphorsäure entgegenwirkt, dass sie aber die während der Aufbewahrung des Superphosphates sich allmählich vollziehende weitere Bildung von unlöslichem Phosphat nicht zu verhindern vermag.

Aus einem anderen Grunde findet das Zurückgehen statt auch bei reinen Kalkphosphaten, wenn man dieselben nur theilweise aufschliesst, indem man weniger als die theoretisch erforderliche Menge Schwefelsäure anwendet. Es kann dann eine allmähliche Einwirkung des erzeugten Monocalciumphosphates auf den unaufgeschlossen gebliebenen Rest des Tricalciumphosphates statthaben im Sinne der Gleichung:

$$3CaH_4P_2O_8 + 3Ca_3P_2O_8 = 6Ca_2H_2P_2O_8.$$

Häufig wurde ein Zurückgehen der Phosphorsäure auch in jenen Gemengen von Superphosphat und Kalisalz beobachtet, welche als »Wiesendünger« in den Handel kommen. Es beruht die Erscheinung hier wahrscheinlich darauf, dass zur Bereitung solchen Düngers oft calcinirte Kalisalze angewandt werden, welche in Folge der Behandlung in Flammöfen basisch wurden. In einem Falle konnte

die Basicität des Kalisalzes mit Bestimmtheit als die Ursache des Zurückgehens nachgewiesen werden, da das betr. Kalisalz 2% freie Basis, berechnet als Magnesia, enthielt. 1 Thl. MgO genügt aber um theoretisch 3·55 Thle. Phosphorsäure (P_2O_5) unlöslich zu machen durch Ueberführung von Monophosphat in Diphosphat (419).

Der technische Theil der Superphosphatfabrikation zerfällt in mehrere Operationen: a) das Zerkleinern der Rohphosphate, welches stufenweise vorgenommen wird in der Steinbrechmaschine (bis zu Nussgrösse), Grobkornwalze (Erbsengrösse) und zuletzt in der Trottmühle oder der Phosphoritmühle, welche ein feines Pulver liefern (113), b) das Aufschliessen der Phosphate. Die einfachste Anlage zum Vermischen des Rohphosphates mit der Schwefelsäure besteht nach Rümpler (112) in einer runden mit gewöhnlichem Kalkmörtel ½ Stein stark gemauerten Grube von ca. 3 Meter Durchmesser und ½ Meter Tiefe. In diese bringt man die zur Darstellung von ca. 1500 Kgrm. Superphosphat erforderliche Säure (ca. 700—800 Kgrm.) und streut dann das Rohmaterial rasch und gleichmässig unter starkem Rühren mit der Kalkschlägerhacke ein.

Die Masse erhitzt sich, verdickt sich aber bald und nimmt eine krümmlige Beschaffenheit an. Man wirft sie noch heiss aus und lässt sie einige Tage in Haufen liegen oder solange, bis die Masse durch die Bindung des Wassers durch die auskrystallisirenden Salze soweit erhärtet ist, dass sie gepulvert werden kann.

In grösseren Fabriken sind Mischmaschinen für continuirlichen Betrieb im Gebrauch, Rührwerke, in welche man Säure- und Phosphatmehl in geeignetem Verhältniss einfliessen lässt, während der abfliessende Brei abgeführt wird (113). Während des Aufschliessens entwickeln sich unter Aufbrausen mannigfache Gase, ausser Kohlensäure, Salzsäure, auch Flusssäure und Fluorsiliciumgas, welches sich zersetzend alle feuchten Gegenstände der Umgebung mit schneeweisser Kieselsäure überzieht, eine Erscheinung, die sich besonders stark beim Aufschliessen von Carolinaphosphat und russischen Koprolithen zeigt. Die aufsteigenden dunkelrothen Dämpfe, welche oftmals als Joddämpfe bezeichnet wurden, bestehen in den meisten Fällen aus Untersalpetersäure. Doch kommen auch Spuren von Jod, in nennenswerther Menge namentlich im Estremaduraphosphat und im Phosphat aus dem Dep. Tarne et Garonne und Lot vor (409, 418). Von den genannten Dämpfen wirken die Fluorverbindungen und die Untersalpetersäure höchst nachtheilig auf die Gesundheit der Arbeiter. Die Mischmaschinen haben den Vortheil, dass sie sich mit einem Exhaustor verbinden lassen, der diese Dämpfe entfernt. Da aber auch der abfliessende Brei während des Erstarrens noch etwas von solchen Dämpfen abgiebt, so hat man für starke Zugluft in den betr. Fabrikräumen Sorge zu tragen.

c) Die Zerkleinerung und Pulverung des Superphosphats nach dem Erhärten geschieht mit Hilfe einer sehr zweckmässigen Maschine, des Desintegrators (113).

Ein gutes Superphosphat stellt eine gleichmässig pulvrige, nicht mit härteren Knollen gemengte, meist etwas feucht anzufühlende Substanz dar, welche einen eigenthümlichen, an Stiefelwichse erinnernden Geruch und je nach dem Rohmaterial eine weisse, graue, rothbraune, kaffeebraune, schwarze Färbung zeigt.

Den wirksamen Bestandtheil der Superphosphate bilden die löslichen Formen der Phosphorsäure. Im Allgemeinen kann der wasserlösliche Theil enthalten ausser Monocalciumphosphat, auch Monoferri- und Aluminiumphosphat, freie

Phosphorsäure, Magnesiumsulfat und etwas Gyps, während der in Wasser schwer resp. unlösliche Theil krystallisirtes zweibasisches Calciumphosphat, basische Eisen-Thonerde-Kalkphosphate (zurückgegangene Phosphorsäure), unaufgeschlossenes Phosphat, Gyps, Kieselsäure, zersetzte Silikate enthält.

Studien über die Constitution der Superphosphate vergl. JONES (223).

Der Werth der Superphosphate bemisst sich nach ihrem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure, wobei jedoch oft auch der zurückgegangene Theil der Gesammtphosphorsäure in Rechnung gezogen wird. Im Allgemeinen beträgt der Gehalt an löslicher Phosphorsäure 4—22 %. Die geringsten Gehalte findet man bei den aus stark eisenhaltigem Phosphorit bereiteten und daher leicht zurückgehenden Superphosphaten; die höchsten Gehalte bei jenen, welche aus hochprozentigen Guano- und Knochenphosphaten bereitet wurden. In neuerer Zeit ist es BRUNNER (224) gelungen, durch Aufschliessen von gutem Guanophosphat etc. mit Phosphorsäurelösung, die selbst durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Lahn-Phosphorit erhalten wurde, ein Superphosphat von ca. 40 % wasserlösliche Phosphorsäure, das sogen. Wetzlarer Doppelsuperphosphat darzustellen.

Ausser dem Procentgehalt an löslicher Phosphorsäure kommt bei der Beurtheilung der Qualität derselben auch der Feinheitsgrad in Betracht. Wenn auch im Allgemeinen die Wirksamkeit mit dem Grad der Feinkörnigkeit zunimmt, so scheinen doch auf gewissen (leichten, kalkarmen) Bodenarten Superphosphate von etwas groberem Korn den Vorzug zu verdienen (225). Aus den reinen Superphosphaten werden durch Vermischung von stickstoffreichen Materialien stickstoffhaltige Superphosphate in sehr wechselnden Mischungsverhältnissen hergestellt. Von diesen die wichtigsten sind die Ammoniaksuperphosphate, welche als Dünger für Getreide, Rüben etc. sich einer grossen Beliebtheit erfreuen. Sie werden durch Mischung von Superphosphat mit dem in der Gasfabrikation (s. u.) als Nebenprodukt gewonnenen schwefelsauren Ammoniak mit wechselnden Gehalten fabricirt. Zu verwerfen sind Mischungen von Chilisalpeter und Superphosphat, da die Bedingungen der Wirkung des Salpeters andere sind, als die der löslichen Phosphorsäure, wesshalb der Landwirth zweckmässig mit beiden Düngemitteln für sich operirt. Den Ammoniaksuperphosphaten wird öfters auch noch Kalisalz zugemischt. Eine Mischung von Superphosphat und Kalisalz wird häufig unter der Bezeichnung »Wiesendünger« verkauft.

Der präcipitirte phosphorsaure Kalk repräsentirt eine zweite wirksame Form der Phosphate. Derselbe wurde früher nur gewonnen als ein Nebenprodukt der Leimfabrikation. Die zur Leimgewinnung geeigneten Knochen werden zur Entfernung des Kalkphosphats mit verdünnter Salzsäure extrahirt. Die zurückbleibende, collagene Substanz wird durch Sieden in Leim verwandelt. Aus der salzsauren Auflösung wird aber durch Neutralisiren mit Aetzkalk ein Niederschlag erhalten, welcher aus einem Gemenge von Di- und Tricalciumphosphat besteht. Der Niederschlag bildet im gereinigten und trocknen Zustand jenes Düngemittel, welches man als Leimkalk oder präcipitirten phosphorsauren Kalk bezeichnet, das sich in vielen Fällen als ein wirksamer Phosphorsäuredünger bewährt hat und auf gewissen Bodenarten sogar mit dem Superphosphat rivalisiren kann. Dasselbe enthält meist noch kleine Mengen von Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, etwas Chlorcalcium, Gyps, Eisen- und Magnesiaphosphat.

Analysen vergl. WICKE (229) und C. REIDEMEISTER (112).

Der Phosphorsäuregehalt beträgt meist 28—33 %.

Da dieses Phosphat in Wasser schwer löslich ist, so hat man vorläufig als

Maassstab für dessen Werth und Wirksamkeit die Löslichkeit der Phosphorsaure in einer Lösung von citronensaurem Ammoniak angenommen, obgleich diese Methode als eine wenig exakte bezeichnet werden muss. Immerhin ist es aber wahrscheinlich, dass ein in citronensaurem Ammoniak leichter und vollständiger lösliches Präcipitat sich auch für die praktische Anwendung besser eignen werde, als ein schwer auflösliches. Desshalb stellt sich auch die Technik die Aufgabe, solche Präcipitate herzustellen, welche sich leicht und vollständig in Ammoniumcitrat in der Wärme lösen. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich, jeden Ueberschuss an Kalk zu vermeiden, um einen möglichst grossen Antheil der Phosphorsäure in Form des leichter löslichen Dicalciumphosphates zu fällen. Es lässt sich dies erreichen, wenn man die salzsaure Lösung nur soweit mit Kalkmilch versetzt, dass die Flüssigkeit noch eine saure Reaction behält. Praktisch geschieht dies, indem man die mit Kalk im geringen Ueberschuss versetzte Phosphatlösung mit etwa ¼ Vol. unvermischter Lösung zusammenbringt (409). Das Auswaschen geschieht dann zur Entfernung des Chlorcalciums ein oder mehrmals durch Decantation, dann fliesst der Brei in Filterpressen, wo derselbe ausgepresst und zugleich mit Dampf gewaschen wird. Die dünnen festen Kuchen sind dann sehr vorsichtig zu trocknen, wobei sie in ein feines, sich wenig zusammenballendes Pulver zerfallen. Es kommt darauf an, dass das Trocknen bei einer nur ca. 60° C. betragenden, 100° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wird. Es kann dies zweckmässig in einem Trockenraum geschehen, welcher durch verlorene Wärme geheizt wird und in welchen man die von den Filterpressen kommenden feuchten Kuchen auf Horden (aus Korbweide oder Latten) bringt (230). Vergl. auch K. WALTER (231).

Thomaspräcipitat und präcipitirter phosphorsaurer Kalk aus eisenhaltigen Phosphaten. Aus jedem Phosphat wird man da, wo Salzsäure in grossen Mengen und billig zur Verfügung steht, ein Präcipitat nach demselben Princip, wie es bei der Darstellung des Leimkalkes befolgt wird, darstellen können, indem man das Pulver in Salzsäure löst, und dann durch Neutralisiren mit Kalk fällt. In ähnlicher Weise wird gegenwärtig besonders die Thomasschlacke (s. o.) verarbeitet, und als Thomaspräcipitat mit einem Gehalt von 30–32 % Phosphorsäure von dem Anglo-Continentale-Guano-Werke in Hamburg in den Handel gebracht.

Ueber ein patentirtes Verfahren zur Verarbeitung der Thomasschlacke vergl. THOMAS und GILCHRIST (232). Nach SCHEIBLER's Patent (408) wird die Schlacke geröstet und dann der Einwirkung des Wasserdampfs unterworfen, wobei sie in Folge der Bildung von Kalkhydrat zu einem feinen Pulver zerfallen soll. Hierauf wird mit Salzsäure extrahirt und durch Kalkmilch präcipitirt [näheres vergl. bei GRUNER (422)]. Beachtung verdient auch das Patent von FRANK, der die geschmolzene Schlacke direkt in Chlormagnesiumlauge (Abfalllauge der Stassfurter Werke) laufen lasst, wodurch sie feinpulverig wird. Es geht der überschüssige, nicht an Phosphorsäure gebundene Kalk als Chlorid in Lösung, Sulfide werden zersetzt, ausgeschiedene Magnesia abgeschlämmt. Der Rückstand wird nun in Säure unter Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak und Magnesiumsulfat (Kieserit) gelöst. Beim Neutralisiren scheidet sich dann Ammonium-Magnesiumphosphat aus, das als Dünger Anwendung finden soll. Das Präparat enthält 28 % Phosphorsäure und 5·3 % Stickstoff (vergl. Tageblatt d. Magdeburger Naturf. Vers. 1884, pag. 327). Da übrigens die Thomasschlacke in äusserst fein gemahlenem Zustande nach neueren Versuchen von FLEISCHER (233) eine ebenso grosse Löslichkeit ihrer Phosphorsäure in kohlensäurehaltigem Wasser zeigte als die Phosphorsäure des Präcipitates, so wurde insbesondere mit Rücksicht auf die den Rohphosphaten gegenüber sich günstig verhaltenden Moorbodenarten empfohlen, die Wirksamkeit der äusserst fein gemahlenen Schlacke durch weitere Versuche zu erproben. Durch Schlämmen würde man die Feinheit der Theilchen noch weiter treiben können, ein Verfahren, welches bereits auf einer Dortmunder Fabrik (Union) im Gebrauch ist (233).

VI. Salze der Alkalien.

Chilisalpeter enthält als wirksamen Bestandtheil salpetersaures Natron und bildet einen der wichtigsten Stickstoffdünger, ausgezeichnet durch die Energie seiner Wirkung. Derselbe kommt am reichlichsten vor in der peruanischen Provinz Tarapaca unter einer Conglomeratschicht von ½—¾ Meter und noch grösserer Mächtigkeit, welche aus einem durch salzig-thonige Bindemittel verkitteten Gerölle besteht. Das salpeterhaltige Rohmaterial, welches als Caliche oder *Terra salitrosa* bezeichnet wird, besitzt eine graue bis braune Farbe und ist in einer Mächtigkeit von 25—150 Centim. entwickelt. Das Liegende bildet ein auf Granit oder Porphyr lagernder lettenartiger Thon. Die Zusammensetzung der Caliche ist eine wechselnde; der Gehalt an Natronsalpeter schwankt im Allgemeinen von 48—75 %, neben welchem 20—40 % Chlornatrium und ausserdem wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Gyps, Kaliumnitrat, Jodkalium, Chlormagnesium, unlösliche erdige und guanoartige organische Substanzen vorhanden sind.

Das Lager besitzt eine Ausdehnung von ca. 28 geogr. Quadratmeilen. Ueber seine Entstehung sind die Ansichten getheilt. Doch hat diejenige von Hilliger (113, 112) die grösste Wahrscheinlichkeit, dass der Salpeter durch die Nitrification eines mächtigen Guanolagers entstanden sei, welches die Ufer eines grossen Natronsees bedeckt habe, zu Gunsten welcher auch angeführt werden kann, dass man in der Caliche Spuren guanoähnlicher Substanzen, im Guano aber fast immer kleine Mengen von Salpeter vorfindet. Ueber die Bildung des Chilisalpeters vergl. auch Nöllner (226).

Die Gewinnung eines gehaltreicheren Salpeters aus dem Rohsalz beruht auf einer Auslaugung. Der in faustgrosse Stücke zerkleinerte Rohsalpeter wird in der Mutterlauge des bereits auskrystallisirten Salpeters unter Einleiten von Dampf gelöst, die Flüssigkeit in Schlammkästen geklärt und zur Krystallisation in Gefässen von Holz oder Eisen sich selbst überlassen. Nach dem Trocknen ist das Salz versandtfähig. Der durchschnittliche Stickstoffgehalt beträgt 15 %.

Die nähere Zusammensetzung ergiebt folgende von R. Wagner (227) ausgeführte Analyse: 94·03 % Natriumnitrat, 0·31 % Natriumnitrit, 1·52 % Chlornatrium, 0·92 % Natriumsulfat, 0·29 % Jodnatrium, 0·64 % Chlorkalium, 0·93 % Chlormagnesium, Spur Borsäure, 1·36 % Wasser.

Im Jahre 1872 wurden mehr als 4 Mill. Ctr. Salpeter exportirt, wovon nahezu 1 Mill. Ctr. über Hamburg importirt wurden (113). Die leeren, mit Salpeter imprägnirten Säcke, in welchen sich der Dünger befand, sind mit Vorsicht zu behandeln, da sie ein leicht entzündliches Material repräsentiren. Dieselben haben ferner zu Vergiftung von Thieren, die daran leckten, Veranlassung gegeben.

Die Anwendung des Chilisalpeters geschieht vorzugsweise im Frühjahr als Kopfdünger, d. h. zur Ueberdüngung der jungen Saaten.

Der Kali-Natronsalpeter, welcher 1874 durch Merck & Co. in Hamburg in den Handel gebracht wurde, enthielt 55—62 % Natronsalpeter und 34—42 % Kalisalpeter (113, 236). Derselbe ist wahrscheinlich ein Nebenprodukt der Darstellung von Kalisalpeter durch Umsetzung von Chilisalpeter mit Chlorkalium (Conversionssalpeter). Ein ganz ähnlich zusammengesetztes Salz soll nach Drechsler (228) auch aus den Mutterlaugen vom Versieden des Rohsalpeters als Nebenprodukt gewonnen werden. Bisher hat dieses durch seine Zusammensetzung beachtenswerthe Düngmittel nur bei Versuchen Anwendung gefunden, welche ein günstiges Resultat geliefert haben (228).

Die Stassfurter Kalisalze bilden heute die Hauptquelle kalihaltiger Düngemittel. Sie kommen vor in dem mächtigen, der Buntsandsteinformation angehörigen Steinsalzlager des Magdeburg-Halberstädter Beckens, dessen oberste Parthie aus kali- und magnesiahaltigen Salzen besteht. Sehr charakteristisch und

aufklärend für die Entstehung der grossen Salzablagerung ist die Natur der sogen. »Jahresringe« d. h. der im Steinsalz in dünneren Schichten oder Schnüren periodisch eingelagerten fremden Salze. In dem eigentlichen Steinsalzflötz bestehen jene »Jahresringe« aus Anhydrit. Ihre Stärke beträgt durchschnittlich 7 Millim. zwischen Steinsalzschichten von je 8—9 Centim. Oben treten dann an Stelle der Anhydritschnüre zuerst Polyhalitschnüre, (Polyhalitregion) auf. In der darauf folgenden Ablagerung wurde das stets noch vorhandene Steinsalz mit Kieserit und Carnallit verunreinigt (Kieseritregion); das letzere Salz gelangt immer mehr zur Herrschaft bis das Salzgemenge schliesslich in ein abbauwürdiges Carnallitlager (Carnallitregion) übergeht. Die hier erwähnten Salze haben die folgende Zusammensetzung: Polyhalit: K_2SO_4, $MgSO_4$, $2CaSO_4$, $2H_2O$, Carnallit: KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$, Kieserit: $MgSO_4$, H_2O.

Die Carnallitregion bildet in einer Mächtigkeit von 25 Metern das Hangende des ganzen Salzlagers; dieselbe ist mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, dass die Carnallitregion durchschnittlich aus 55% Carnallit, 26% Steinsalz, 17% Kieserit, 2% Anhydrit und Thon besteht (234). Ausserdem enthält der Carnallit Boracit in Knollen eingelagert. Durch die spätere Einwirkung des Wassers haben die Salze der Carnallitregion manche Umwandlungen erfahren. Die bemerkenswertheste besteht in der Bildung des Kainits durch Wechselwirkung zwischen dem unter Wasseraufnahme aus Kieserit erzeugten Bittersalz und dem durch Zersetzung des Carnallits entstehenden Chlorkalium. Der Kainit, im reinen Zustande vollkommen weiss, besitzt die Zusammensetzung K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $6H_2O$.

Als weitere Mineralien von secundärer Bildung sind noch zu erwähnen der Sylvin (KCl), Tachhydrit ($CaCl_2$, $2MgCl_2 + 12H_2O$), Krugit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $4CaSO_4$, $2H_2O$), Reichhardtit ($MgSO_4$, $7H_2O$), Glauberit ($CaSO_4$, Na_2SO_4), der Astrakanit (Na_2SO_4, $MgSO_4$, $4H_2O$), und der nur in Spuren auftretende Douglasit ($2KCl$, $FeCl_2$, $2H_2O$).

Da wir hier auf die interessanten Schlüsse, welche aus den Lagerungsverhältnissen bez. der Entstehung des Stassfurter Salzlagers gezogen werden konnten, näher nicht eingehen dürfen, so verweisen wir auf die diese Frage behandelnden Schriften von F. Bischof (235) und Precht (234).

Von den Stassfurter Salzen findet im rohen Zustande nur der Kainit als Düngemittel Verwendung, zu welchem Zwecke er im gemahlenen Zustande in den Handel gebracht wird. Das bergmännisch gewonnene Salz ist noch stets mit Chlornatrium verwachsen, so dass die durchschnittliche Zusammensetzung in etwa 24% Kaliumsulfat, 16·5% Magnesiumsulfat, 13% Chlormagnesium, 14% Wasser, 31% Chlornatrium und 1·5% Gyps und Thon besteht (234). Die jährliche Förderung des Kainits betrug in den Jahren 1876—1880 55773 Tons à 20 Ctr. Der Kainit wird derzeit in mehreren Fabriken auf ein Kalium-Magnesiumsulfat verarbeitet mit 50% Kaliumsulfat und 3% Chlor, welches sowohl in der Landwirthschaft als in der Industrie (Potaschefabrikation) ein gutes Absatzgebiet gefunden hat (234).

Eine wichtige Kaliquelle für die Landwirthschaft bilden ferner das aus der Verarbeitung des Carnallits resultirende Chlorkalium und die dabei abfallenden Nebenprodukte. Es werden verschiedene Sorten Chlorkalium auf den Markt gebracht, von denen für Düngungszwecke am wichtigsten ist jenes mit 80—85% Chlorkalium, welches den Landwirthen als »fünffach concentrirtes Kalisalz« angeboten wird. Dasselbe enthält ausserdem 15—19% Kochsalz, kleine Mengen von Chlormagnesium und Sulfaten. Von den Nebenprodukten finden Verwendung

der **Klärschlamm** und das sogen. Bühnensalz. Der Carnallit wird nämlich bei der Chlorkaliumgewinnung in einem Gemenge von Mutterlauge und Wasser unter Erhitzen mit Dampf gelöst. Die durch suspendirte Theilchen getrübte heisse Rohlösung lässt man, bevor sie in die Krystallisirgefässe abgelassen wird, in den Klärkästen ca. ¾ Stunden ruhig stehen. Der hierbei sich absetzende Schlamm wird im getrockneten und gemahlenen Zustande als Düngesalz verwerthet. Dasselbe enthält nach einer von RÜMPLER (112) mitgetheilten Analyse 16·5% schwefelsaure Kali-Magnesia, 11·0% Chlorkalium, 10·2% Chlormagnesium, 8·7% Calciumsulfat, 45·5% Chlornatrium, 6·3% Unlösliches, 1·8% Wasser und Verlust (hieraus berechnen sich 12·35% Kali). Die Mutterlaugen von der Krystallisation des Chlorkaliums werden durch Verdampfung weiter concentrirt. Dabei scheidet sich zuerst ein Gemenge von Chlornatrium mit schwefelsaurer Kali-Magnesia aus, welches als »**Bühnensalz**« bezeichnet wird. Aus der davon abgelassenen Lösung krystallisirt ein Salz von der Zusammensetzung des Carnallits (sogen. künstlicher Carnallit), welcher das Rohmaterial für die Darstellung eines reineren hochprocentigen (95—98%) Chlorkaliums bildet. Das »Bühnensalz« enthält trocken ca. 7·5% Kali, entsprechend einem Gehalt von 14% Kaliumsulfat.

Diese Abfallsalze werden alle in gleicher Weise behandelt; man trocknet sie in Flammöfen, indem man sie bis zum theilweisen Schmelzen erhitzt und dann auf einer, ähnlich den Kaffeemühlen construirten, Mühle zerkleinert (112).

Die hier beschriebenen Produkte sind es im Wesentlichen, welche als kalihaltige Düngesalze in den Handel kommen oder zur Fabrikation anderer kalihaltiger Düngemittel dienen. Die Bezeichnung dieser Düngemittel drückt die Natur der darin enthaltenen Salze nicht immer richtig aus. Das calcinirte Bühnensalz oder der Klärschlamm kommen als »rohes schwefelsaures Kali« in den Handel, obgleich sie das Kali nicht in Form von Kaliumsulfat enthalten, und ebenso wird nach einer nicht zu billigenden Usance oft der Gesammtkaligehalt anderer Präparate als schwefelsaures Kali »gedacht« und garantirt, wo nur ein Theil in dieser Form anzunehmen ist. Alle im Obigen nicht erwähnten Düngesalze werden durch Mischung der beschriebenen Abfallsalze bereitet und mit verschiedenen Namen in den Handel gebracht. Ausführlicheres über die Verarbeitung der Stassfurter Salze vergl. bei RÜMPLER (112).

Analysen von Kainit und andern Stassfurter Salzen und Fabrikaten vergl. CORDEL (237), JUL. LEHMANN (238), HAMMERBACHER (239), FARSKY (240), PRECHT (241).

Die **Asche** ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes und durch seine Wirksamkeit geschätztes Düngemittel. Die Zusammensetzung und daher auch der Düngerwerth sind aber je nach dem Ursprung der Asche sehr wechselnde. Die Analyse allein kann daher im einzelnen Falle Aufschluss über den Düngerwerth ertheilen. Für die Beurtheilung des letzteren bietet auch das bereits erwähnte Aschenwerk von E. v. WOLFF (31) zahlreiche Anhaltspunkte, da in demselben alle vorliegenden Aschenanalysen übersichtlich, nach den Rohmaterialien geordnet, zusammengestellt sind. Im Ganzen hat dieses Düngemittel mehr eine lokale und untergeordnete Bedeutung, da bessere Aschensorten meist nur in beschränkter Quantität zur Verfügung stehen und mancherorts noch zum Zwecke der Pottaschenfabrikation Verwendung finden.

Als die wirksamen Bestandtheile der Asche sind im Allgemeinen anzusehen: Kalium- und Calciumphosphat und Carbonat, begleitet von etwas kieselsaurem Kali und Chlorkalium. Neben dem Kalium- treten Natriumsalze, neben dem Calcium etwas Magnesium auf. Eine Asche ist um so werthvoller, je höher der Gehalt derselben an Kali und Phosphorsäure. Von diesem Gesichtspunkte aus hat NESSLER (242) vor Kurzem eine Anzahl von Holzaschen analysirt, welche folgendes Resultat ergaben:

	% K_2O	P_2O_5		% K_2O	P_2O_5
Asche von Buchenscheitholz	16·4	7·5	von Kiefernprügelholz	17·0	6·0
„ „ Buchenprügelholz	15·1	11·6	„ Rothtannenholz	8·6	7·6
„ „ Eichenholz	8·4	3·4	„ Rothtannenrinde	2·0	8·4
„ „ Kiefernscheitholz	15·1	6·2	„ Weisstannenholz	3·4	2·2

STORER (243) fand in gewöhnlicher Holzasche von Haushaltungen, von verschiedenen Holzarten abstammend $K_2O = 6·0-10·8$ %; $P_2O_5 = 0·4-4·2$ %.

Einen geringeren Werth besitzt die Asche von Torf, Braun-, Steinkohlen, wie folgende Analysen von P. WAGNER und RUPPRECHT (244) lehren.

	% K_2O	P_2O_5	CaO
Torfasche	0·5—3·6	1·4—3·9	33·3—14·7
Braunkohlenasche	1·5	Spur	11·7
Steinkohlenasche	0·15—1·33	0·52—1·97	29·6
Buchenholzasche	6·3	1·9	20·0

STOHMANN (245) fand in der Asche von Braunkohlen aus der Umgegend von Halle: $K_2O = 0·27$; $P_2O_5 = 0·22$; $CaO = 21·0$ %. LECHATELIER und LEON (246) in Steinkohlenasche 0·13—3 % P_2O_5.

Der Gehalt der Gerberlohasche variirt nach Analysen von MOSER (247), J. KÖNIG (248), PETERMANN (249) für K_2O: 1·17—2·5; P_2O_5 0·71—2·27; CaO: 18—36 %.

Die Asche der Weinhefe enthält nach MOSER (247) $K_2O = 6·7$; $P_2O_5 = 2·5$ %.

Die Gewinnung der Potasche liefert Rückstände, welche durch ihren Gehalt an Alkali und Kalksalzen noch einen gewissen Düngerwerth besitzen. Die Auslaugungsrückstände enthielten nach PAVESI und ROTONDI (250) 5·13 % P_2O_5, 0·7 K_2O; 40·5 $CaCO_3$. Die verdampfte Mutterlauge von der Krystallisation der Potasche: 4·62 K_2SO_4, 15·8 Na_2SO_4; 51·5 NaCl, 18·2 % K_2Cl. Gesammtgehalt an $K_2O = 6·74$ % (250). Zuweilen enthalten solche Abfälle neben viel Gyps einen schädlich wirkenden Gehalt an schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Kalk (261). Der Rückstand von der Gewinnung der Potasche aus Schlempekohle (sogen. Potascheschlamm) enthält nach PETERMANN (251) $P_2O_5 = 1·5-1·7$; K_2O 3·5 bis Spuren; CaO 7·9—12·3. Nach NESSLER (252) variirt der Phosphorsäuregehalt der Rückstände von der Potaschegewinnung aus verschiedenen Holzarten (sogen. Aescherig) von 5—11 %.

VII. Kalk und Gyps.

Die Anwendung des Kalkes als Düngemittel ist schon sehr alt. Denn es wird berichtet, dass schon die Römer Kalköfen zum Zweck der Düngung bauten (253). Man verwendet zum Kalken der Felder den gewöhnlichen gebrannten Kalk, nachdem derselbe durch Löschen in ein feines Pulver verwandelt ist. Manche Fabriken bringen den gelöschten Kalk lose oder in Säcken in den Handel. Meist ist es vortheilhafter, sich des Stückkalkes zu bedienen, da beim Ankauf des gelöschten Kalkes das Hydratwasser überflüssige Transportkosten verursacht. Dagegen erfordert der Stückkalk immerhin einige Arbeiten durch das Löschen. Für das Löschen sind verschiedene Wege vorgeschlagen, z. B. die folgenden:

1. Man bringt den Kalk in Weidenkörbe, die ca. 50 Pfund fassen und taucht diese dann in ein mit Wasser gefülltes Fass. Nach 3—4 Minuten steigen keine Luftblasen mehr auf, der Kalk ist dann mit Wasser gesättigt. Man zieht den Korb heraus und wirft den Kalk auf einen Haufen. Der freiwillige Zerfall erfolgt dann rasch.

2. Man setzt den Kalk auf dem Felde in kleine Häufchen von 20—30 Liter Inhalt, etwa 5—6 Meter von einander entfernt, bedeckt diese mit Rasenerde oder gewöhnlicher Erde. Der Zerfall findet dann unter dem Einfluss des Regens und der Bodenfeuchtigkeit früher oder später statt.

Der zerfallene Kalk wird dann ausgestreut und durch flaches Unterpflügen mit dem Boden vermischt.

Vielfach werden auch Abfälle, Ausraum der Kalköfen, als Düngerkalk verwerthet.

Der Werth des Düngerkalkes richtet sich nach seinem Gehalt an Calciumoxyd und nach dem Verhalten beim Löschen. Je leichter und vollständiger der Zerfall in ein staubfeines Pulver stattfindet, um so werthvoller und wirksamer ist der Kalk auch als Düngmittel. Darum kann es vortheilhafter sein, einen guten, aus reinem Kalkstein hergestellten, gebrannten Kalk (Fettkalk) zu verwenden, als einen aus magerem Kalkstein, sich langsam und unvollständig löschenden Magerkalk oder unreine Abfälle, wenn diese auch billiger zu haben sind. Zu vermeiden bei der Anwendung ist auch der todtgebrannte Kalk, der in Folge einer unrichtigen Temperaturregulirung während des Brennens noch viel unveränderten kohlensauren Kalk enthält. Kalksteine, Mergelarten, welche einen Gehalt an Kieselsäure oder Thon besitzen, eignen sich, falls dieser eine gewisse Grenze übersteigt, auch nicht zur Herstellung von Düngerkalk, da derselbe hydraulisch wird, d. h. die Eigenschaft gewinnt, in Berührung mit Wasser zu erhärten. Schon ein Gehalt von über 10 % Kieselsäure bringt hydraulische Eigenschaften hervor; aber auch ein geringerer Gehalt vermindert durch Silicatbildungen den procentischen Antheil des freien Calciumoxydes.

Statt einer Kalkdüngung wird vielfach auch eine solche mit Mergel oder Kreide angewendet (vergl. unter VIII).

Die Wirkung des Kalkes beruht theilweise darauf, dass das Calciumoxyd zu den für das Pflanzenleben unentbehrlichen Verbindungen zählt. Diese Basis verbindet sich mit den im Boden auftretenden Säuren zu verschiedenen Salzen, wie z. B. mit Salpetersäure zu Calciumnitrat, welche Salze in die Pflanze einwandernd, derselben den nothwendigen Kalk zuführen. Aber andererseits wirkt die Kalkdüngung auch in mehrfacher Richtung indirect. 1. Durch Einwirkung auf die Humussubstanzen und stickstoffhaltigen organischen Reste im Boden. Die Zersetzung derselben unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure wird beschleunigt. Da die beiden letzteren ernährend wirken, die Kohlensäure einen lösenden Einfluss auf andere gebundene Nährstoffe des Bodens ausübt, so fördert der Kalk also in indirekter Weise das Gedeihen der Pflanzen. Dieser längst bekannten Wirkung wegen wurde der Kalk früher oft mit Recht als ein »Reizmittel« betrachtet. 2. Durch Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Bodens. Besonders auf schwerem Thonboden übt der Kalk einen günstigen Einfluss aus. Der freie Thon hat eine grosse, dem Pflanzenwuchs sehr gefährliche Bindigkeit, da die starken Volumänderungen beim Trocknen und wieder Feuchtwerden, ein Zerreissen der zarten Pflanzenwurzeln bewirken können. Diese Bindigkeit vermindert sich in dem Maasse, je mehr der Thon sich mit Basen, namentlich Kalk sättigt. Auch erfolgt in dem genügend mit Kalk versorgten schweren Boden das vor der Saatbestellung so nothwendige Abtrocknen nicht unter Verlust einer gewissen lockeren Beschaffenheit, während der kalkarme Thonboden zu harten Massen eintrocknet, welche sehr schwer zu bearbeiten sind. Der Kalk mildert also die strengen und extremen Eigenschaften des schweren Thon- und Lehmbodens. 3. Gleichzeitig wird in solchem Boden durch eine Kalkzufuhr die Absorptionskraft erhöht, so dass werthvolle Dungstoffe von den Bodentheilchen besser gebunden und länger festgehalten werden (vergl. pag. 341, Bd. II). 4. Manche Bodenarten, besonders ungenügend entwässerte, humusreiche, sehr kalkarme, enthalten zuweilen schädliche Substanzen, wie freie Säure (Schwefelsäure), Eisenvitriol. Das zweckmässigste Mittel, den Einfluss dieser Pflanzengifte aufzuheben, bildet eine Kalkdüngung. Der Kalk ist daher für die Moorkulturen sehr wichtig geworden, da dieselben vielfache Misserfolge durch die genannten schädlichen Substanzen aufzuweisen hatten.

Nach Analysen von LEHMANN (254) schwankte der Gehalt der Düngerkalke an Calciumoxyd von 50—92 %; an MgO 0·75—32 %; $Al(Fe)_2O_3$ 0·8—6·6 %; K_2O = 0·02—0·33 %; P_2O_5 = 0·02—0·07 %; SO_3 = 0·26—1·83 %. In den besseren Sorten gebrannten Kalkes ist aber ein Gehalt an CaO von 97—99 % anzunehmen.

Gyps soll schon im Alterthum zum Düngen verwendet worden sein. In

Deutschland wurde die Anwendung desselben Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst von J. CHR. BERGEN auf den Gütern des Grafen v. SCHULENBURG in Hannover praktisch ausgebildet, dann auf Grund dieser Erfahrungen von JOH. FR. MAYER, Pfarrer zu Kupferzell in Franken, in weiteren Kreisen gelehrt, später durch SCHUBARTH VON KLEEFELD mit günstigem Erfolg auf Klee erprobt. Nachdem sich dann der Gyps auch auf französischem Boden vorzüglich bewährt, gelangte er durch FRANKLINS überzeugende Versuche auch in Nord-Amerika zur Anerkennung, während die in England gemachten Erfahrungen theils für, theils gegen die Anwendung sprachen. Die Geschichte der Einführung und Anwendung des Gypses wurde ausführlich von HULWA (255) mitgetheilt. Auch heute lässt sich nur bestätigen, dass der Gyps kein allgemeines Düngemittel bildet, sondern nur unter gewissen Voraussetzungen mit Aussicht auf Erfolg angewandt werden kann. Einmal kommt er nur auf gewissen, weder zu nassen, noch zu trockenen Bodenarten zur vollen Wirkung, insbesondere auf tiefgründigem, kräftigem humosem Lehmboden, auch auf kalkreichem Boden; zweitens sind nur gewisse Pflanzenarten, wie namentlich die Papilionaceen, Klee, Luzerne, Esparsette, Erbsen, Wicken, Bohnen empfänglich für dieses Düngemittel. Die Wirkung des Gypses ist theils eine direkte, theils eine indirekte. Ersteres, weil sowohl Kalk als Schwefelsäure unentbehrliche Pflanzennährstoffe sind, letzteres durch seine Wirkung auf die in absorbirter Form im Boden enthaltenen Pflanzennährstoffe. Dieselben, meist vorwiegend in der Oberkrume concentrirt, werden durch den Gyps theilweise gelöst und den tieferen Bodenschichten zugeführt. Durch diese doppelte Wirkungsweise lässt es sich erklären, dass der Gyps besonders bei den kalkbedürftigen, eiweissreichen, tiefwurzelnden Papilionaceen günstig wirkt.

Zu der Anwendung eignet sich vorwiegend der rohe, ungebrannte, aber möglichst feingemahlene Gyps; während der gebrannte Gyps in Folge seines Verhaltens zum Wasser zur Klumpenbildung neigt. Käuflicher guter Düngergyps enthält durchschnittlich ca. 75 $\%$ schwefelsauren Kalk, häufig einige Procente kohlensauren Kalks.

Düngergyps von Segeberg in Holstein enthielt 76·85 $\%$ schwefelsauren Kalk, 2·85 $\%$ Calciumcarbonat, 18·85 $\%$ Wasser (256).

Analysen von Gypsproben aus dem Hessischen theilt DIETRICH (257), Proben aus Baden NESSLER (403), solchen aus unterfränkischen Gypslagern E. WEIN (258) und eine Analyse des Düngergypses von Osterrode KRAUT (259) mit. Ueber einen an Magnesiumcarbonat sehr reichen (16 $\%$) Gyps berichtet DONATH (260).

VIII. Mineralischer Detritus.

Mergel. Im landwirthschaftlichen Sinne versteht man unter Mergel eine kalkreiche Erde, welche durch ihren Gehalt an Kalk und manchmal noch durch andere Bestandtheile günstige, direkte oder indirekte Wirkungen auf dem Acker hervorbringt. Die verschiedensten Ablagerungen und Untergrundsschichten werden daher als Mergel bezeichnet und zum Düngen benützt. Häufig repräsentirt der Mergel, wie in vielen Distrikten des norddeutschen Diluviums, die ursprüngliche lehmig-kalkige Geschiebeformation, aus welcher der Kalküberschuss nur an der Oberfläche durch Pflanzenwuchs erschöpft, zum Theil auch ausgelaugt und tiefer hinabgespült ist. Hier lässt sich oft aus geringer Tiefe die ursprüngliche Formation als ein brauchbarer Mergel heben. An anderen Orten, wo eine kalkarme Sandablagerung die reiche Mergelbank überschichtete, muss derselbe oft aus grösseren Tiefen emporgearbeitet werden. Je nach seiner Beschaffenheit und der Natur des erdigen Grundbestandtheiles werden verschiedene Arten des

Mergels unterschieden, wie Thon-, Lehm-, Sand-Mergel. Ist derselbe sehr reich an kohlensaurem Kalk, so bezeichnet man ihn als Kalk- oder Kreidemergel. Unter Wiesenmergel versteht man eine kreideartige Ablagerung, die sich oft in Wiesen- und Torfgründen vorfindet.

Den wesentlichsten und wirksamsten Bestandtheil des Mergels bildet der kohlensaure Kalk, dessen Menge innerhalb der weitesten Grenzen schwankend befunden wird. Von untergeordneter Bedeutung, weil meist nicht reichlich, ist im Allgemeinen eine Beimengung von Calciumphosphat. Dagegen enthalten manche Mergelarten feldspathreichen Sand, der durch seine Verwitterung dem Boden lösliches Kali spendet.

Die Wirkung des Mergels ist theils eine direkte, in den meisten Fällen aber vorzugsweise eine indirekte. Eine direkte Wirkung äussert der Mergel auf den, nicht selten vorkommenden Bodenarten, welche an Kalk verarmt und desshalb nur dürftigen Kleewuchs, dagegen eine reichliche Entwicklung saurer Gräser zeigen, schon durch die Zufuhr des fehlenden Pflanzennährstoffes allein. Gleichzeitig wirkt der Mergel aber indirekt, indem er die oben beim Kalk beschriebenen günstigen Einflüsse auf die physikalische Natur- und Absorptionsfähigkeit der Ackerkrume ausübt. Im Vergleich mit Kalk wird der Mergel im Allgemeinen milder wirken, da er weniger feintheilig und keine alkalische resp. ätzende Beschaffenheit zeigt. Da der Mergel oft in bedeutenden Quantitäten auf die Felder gefahren wird, so kann unter Umständen auch die mechanische Bodenbeschaffenheit hierdurch verbessert werden. Ein Sandboden würde durch lehmigen Mergel bindiger, ein schwerer Thonboden durch sandigen Mergel gemildert, abgesehen davon, dass der Kalk für sich allein schon die Bindigkeit des strengen Thonbodens vermindert.

Manchmal enthält der Mergel schädliche Substanzen, wie Eisenkies, lösliche Eisenoxydulverbindungen. Es ist daher sehr zweckmässig, verdächtige Mergelarten in dieser Hinsicht zu prüfen, indem man ein wässriges Extract durch 24 stündige Behandlung mit Wasser in der Kälte bereitet und dieses mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydulsalze geprüft. Mergelarten, welche letztere enthalten, können nur durch sehr langes Lagern und öfteres Umarbeiten an der Luft verbessert werden. Dieselbe Behandlung empfiehlt sich für alle Mergelarten, welche aus tieferen, von der Luft abgeschlossenen Schichten stammen, deren dunkle oder blaue Farbe für die Anwesenheit von Eisensulfür oder Oxydul spricht. Besonders häufig wurden schädliche Wirkungen bei Anwendung mancher Mergelarten des Marschbodens beobachtet, welche auf einen Gehalt an löslichen Eisenoxydulsalzen zurückzuführen waren. Auch für den Wiesenmergel wird längeres Lagern an der Luft vor der Anwendung empfohlen.

Die Anwendung des Mergels leitet sich schon aus den ältesten Zeiten her. In England wurde das Mergeln nachweislich 1100, wenig später das Kalken eingeführt (253).

Analysen von Mergel liefern je nach dem Material so wechselnde Resultate, dass hier einige Hinweise auf die neuere Literatur genügen müssen.

Ueber Diluvialmergel vergl. KRAUT (262), K. MÜLLER (263), BENTE (264), Ref. (265); über Mergelsorten aus dem Fürstenthum Lippe-Detmold vergl. J. KÖNIG (266), Reg.-Bez. Cassel vergl. DIETRICH (267), Mergel der Buntsandsteinformation vergl. DIETRICH (268); über Wiesenmergel, Moormergel vergl. KRAUT (262), E. WOLFF (269), STÖCKHARDT (270). Viele Mergelanalysen, insbesondere des Diluviums, finden sich auch in den Untersuchungen der k. preuss. geologischen Landesanstalt (271).

Schlick. Unter dieser Bezeichnung versteht man den an der Ausmündung der Flüsse ins Meer sich zu Boden senkenden Schlamm. Seine Bildung wird durch die Strom hemmende Wirkung der Fluth (vergl. pag. 333, Bd. II) begünstigt. An vielen Strommündungen und Häfen massenhaft ausgebaggert, steht dieses Material für landwirthschaftliche Meliorationen oft sehr reichlich zur Verfügung. Mit vielem Erfolg wurde Schlick aus dem Dollart erfolgreich zur Düngung von ab-

getorftem Moor in Holland (sogen. Veenculturen) angewendet (272) und auch in neuerer Zeit wird über günstige Wirkungen der Schlickdüngung berichtet, insbesondere auf sauren Wiesen mit Grünlandsmoorcharakter, wie auch auf leichtem, bisher nicht kleefähigem Ackerboden (290). Der Schlick repräsentirt im Allgemeinen eine sehr fruchtbare, nährstoffreiche, kalkige, thonige Erde, welche daher auf jedem armen, der Düngung bedürftigen Boden von Erfolg sein wird. Wenn auch der Kalkgehalt in der Regel stark vorherrscht, so ist derselbe doch meist von ansehnlichen Gehalten an Phosphorsäure und Stickstoff begleitet. Da der Schlick reich ist an feinthonigen Theilchen, so wirkt seine Anwendung auf leichtem, sandigen Boden nicht allein düngend, sondern auch physikalisch verbessernd, indem er die Bindigkeit, Wassercapacität, Absorptionskraft erhöht. Die mancherorts schon mit Erfolg durchgeführte Schlickdüngung des leichteren Sandbodens wird neuerdings in ernste Erwägung gezogen, namentlich da, wo günstige lokale Verhältnisse einen möglichst billigen Transport gestatten. (Näheres darüber enthalten namentlich die Sitzungsber. d. Central-Moorcommission, Berlin.) Um transportfähig zu werden, muss der Schlick nach dem Ausbaggern an der Luft durch längeres Lagern getrocknet werden, wodurch zugleich etwaige schädliche Bestandtheile durch Oxydation umgewandelt werden.

Analysen von Schlickablagerungen vergl. FLEISCHER (273), ZÖLLER (274), KÖNIG (275), REF. u. G. LOGES (276), KREUSLER (283).

Schlamm aus Flüssen, Seen, Teichen wird sich in ähnlicher Weise wie Schlick (s. d.) zur Düngung armer Ländereien, zur physikalischen Verbesserung leichten Sandbodens verwenden lassen. Oft ist der Kalkgehalt ein ansehnlicher, wie z. B. in dem bei Hochwasser gesammelten Rheinschlamm (277), im Uebrigen fällt manchmal ein im Verhältniss zum Ackerboden hoher Gehalt an Phosphorsäure, Kali, Stickstoff ins Gewicht.

Jeder Schlamm, der aus stagnirendem Wasser stammt z. B. aus Teichen (sogen. Teichmodde), sowie solcher, welcher reich ist an organischen Resten, oder sich durch eine dunkle Färbung verdächtig macht (Schwefeleisen), muss vor seiner Anwendung längere Zeit gelagert und öfters durch Umarbeiten gelüftet werden.

Da die Zusammensetzung des Schlamms sehr von der Art seiner Bildung abhängt, so beschränken wir uns hier auf einige Literaturnachweise:

Schlamm aus Teichen vergl. HOFFMANN (278), TOD (279), SIEGERT (280), PINCUS (281), PETERS (282), Schlamm aus Flüssen vergl. KREUSLER (283), HENNEBERG (284), POTT (285), E. SCHULZE (277), W. WICKE (286), KURMANN (287), Strassenschlamm vergl. SIEGERT (288), PETERS (289).

IX. Reste pflanzlichen Ursprungs.

Sehr mannigfache Reste pflanzlicher Herkunft werden in den Wirthschaften zur Bereicherung der Düngergrube verwendet. Es empfiehlt sich meist nicht, diese Materialien direkt auf das Feld zu bringen. Erst durch Fäulniss wird der Zusammenhang solcher Massen soweit gelockert, dass sie mehr und mehr zerfallen und durch die gleichzeitig eintretende Zersetzung einen Theil der vorhandenen Nährstoffe eine lösliche Form annehmen lassen. Es ist daher rathsam, pflanzliche Reste irgend welcher Art dem Komposthaufen einzuverleiben, wo sich jene vorbereitenden Prozesse vollziehen können. In vielen Wirthschaften ist man genöthigt, das fehlende Winterstroh durch pflanzliche Abfälle oder umgewandelte Pflanzenreste zu ersetzen. In diesem Falle ergiebt sich eine zweckmässige Anwendung der genannten Materialien von selbst, indem diese zuerst im Stall zur Einstreu dienen, dann mit Jauche durchtränkt in die Dungstätte gelangen, wo

sie unter dem Einfluss der dort statthabenden Gährung noch weitere, für den Zweck ihrer Verwendung sehr förderliche Umsetzungen erfahren. Der Dungwerth dieser Massen ist übrigens ein sehr veränderlicher und richtet sich nach dem Gehalt an den bekannten wichtigeren Nährstoffen, sowie nach der Zersetzbarkeit derselben unter dem Einfluss der Gährungserreger. Je grösser die letztere, um so günstiger ist dies für die Verwerthung. Für den gedachten Zweck werden die verschiedenartigsten Abfälle verwendet, wie verschimmeltes Heu, Kartoffelkraut, Schilf, Sägmehl, Teichgras, Tang. Insbesondere ist es aber der Wald, welcher in Form der Rech- und Hackstreu mannigfache Streusurrogate liefert. Zur Rechstreu gehören die Laubabfälle der Bäume und das Moos, zur Hackstreu die Nadeln und jüngeren Zweige der Nadelhölzer. Ferner liefert der Wald eine Mäh- oder Unkräuterstreu, bestehend aus Haiden, Besenpfriemen, Beerkräutern, Farrenkraut, Schilf- und Riedgräsern, und eine Erdstreu, bestehend aus dem Bodenfilz der Haide, Haideplaggen, Torf, Moorerde.

Wenn diese für die Erhaltung der Bodenkraft und eine günstige physikalische Bodenbeschaffenheit des Waldes nothwendige Oberlage demselben öfters zur landwirthschaftlichen Nutzung entzogen wird, muss dies von den nachtheiligsten Folgen für die Weiterentwicklung des Waldbestandes werden. Die Entnahme der Mähstreu kann jedoch unter Umständen aus forstwirthschaftlichen Gründen geboten sein. —

Wir müssen darauf verzichten, den sehr variablen und oft sehr geringen Dungwerth der angegebenen Materialien durch analytische Daten zu belegen, sondern beschränken uns auf einige wenigen Literaturangaben:

Ebermayer, Die gesammte Lehre der Waldstreu, Berlin 1876.

Derselbe: Naturgesetzliche Grundlagen des Wald- und Ackerbaues I. Berlin 1882.

Derselbe: Die Bedeutung d. Streudecke d. Wälder, Biederm. Centralbl. VII. Bd. 1875, pag. 398.

Jul. Schröder (Tharandt), Forstchemische und pflanzenphysiologische Untersuchungen. Heft I, auch Biederm. Centralbl. 8 (1879), pag. 875 und 951.

G. Loges, chemische Analysen frisch abgefallenen Baumlaubes, mitgetheilt von Oberförster Emeis, allg. Forst- und Jagdzeitung 1884, Märzheft pag. 85.

Untersuchungen der Versuchsstation in Eberswalde, vergl. Dankelmann'sche Zeitschr. für Forst- und Jagdwesen 1882—1884.

E. v. Wolff, Tabellen und Aschenwerk (31).

v. Schorlemmer, Ueber Plaggendüngung, Agrik. Jahresb. 8, pag. 243.

R. Hoffmann, Landw. Versuchsst. I, pag. 269.

L. Dulk, Ueber Waldstreu, ebendas. XVIII, pag. 204.

Die Anwendung des Torfes zum Düngen ist schon ziemlich alt, da sie von den Humustheoretikern (s. o.) mit Nachdruck gelehrt wurde. Thaer empfahl, den Torf mit Sand durchschichtet, im feuchten Zustand längere Zeit lagern zu lassen, bevor er zum Düngen verwendet wird. Aus neuerer Zeit werden günstige Wirkungen in Folge einer Düngung mit Torf oder Torfmull auf unfruchtbarem Haidesandboden berichtet von Ad. Mayer (291), auf Keupersandboden von Schreiner (292). Auch von Salfeld (293) wird mitgetheilt, dass Moorerde allein auf Sandäckern mit gutem Erfolge verwendet werde. Dass Torf auf einem seiner Armuth wegen unfruchtbaren Sandboden günstig wirkt ist unschwer zu erklären, da der Torf einerseits die physikalischen Eigenschaften solchen Bodens verbessert, anderseits oft reichlich Stickstoff und kleine Mengen mineralischer Nährstoffe enthält, wodurch die Ernährungsverhältnisse der in solchem Sande wachsenden Pflanzen etwas verbessert werden. Ein mit Torf versetzter sehr leichter Boden wird aber auch jede andere, z. B. eine Stallmistdüngung besser verwerthen,

da die Absorptionskraft des Bodens gegen Alkalien und andere pflanzliche Nährstoffe durch geeignete Torfarten erhöht wird (vergl. pag. 343, 345, Bd. II). Dazu kommt die bedeutende Wassercapacität des Torfs, welche den Sandboden befähigt eine grössere Wassermenge als zuvor aufzunehmen und festzuhalten, wodurch er vor dem allzuraschen Austrocknen geschützt wird.

Da der Torf eine nur langsam zersetzbare Substanz ist, da er ja selbst das Endprodukt eines Jahrhunderte lang fortgesetzten Verwesungsprozesses vorstellt, so findet ein Umsatz seiner Bestandtheile in lösliche und wirksame Nährstoffe im Acker nur langsam statt, und zählt derselbe daher zu den nur langsam wirkenden Düngemitteln. Durch eine Compostirung mit Kalk soll die Wirksamkeit der Moorerde bedeutend erhöht werden, wesshalb FLEISCHER (294) solchen Compost als ein treffliches Mittel empfiehlt, dem Haidesandboden Humus zuzuführen und dadurch allmählich die schädliche Plaggenwirtschaft entbehrlich zu machen. Ein Kalkzusatz zum Torf ist auch noch rathsam aus dem Grunde, weil die Versuche von A. KÖNIG (vergl. Bd. II, pag. 343—45) lehren, dass der Torf nur bei Gegenwart einer genügenden Menge von Basen ein kräftiges Absorptionsvermögen gegen gelöste Pflanzennährsalze ausübt.

Um auf besserem Boden wirksam zu sein, muss der Torf mit anderweitigen Materialien versetzt oder compostirt werden, welche das für die Pflanze erforderliche Kali und die Phosphorsäure in reichlicheren Mengen enthalten, da die Torfe meist ziemlich arm daran sind. Durch eine Compostirung von Torf mit feingemahlenem Rohphosphat suchte man einen wirksamen Dünger herzustellen, indem man zugleich hoffte, dass die sauren Humusbestandtheile des Torfes einen aufschliessenden Einfluss auf das Rohphosphat ausüben, und einen grösseren Antheil desselben in wasserlösliche oder citratlösliche Form überführen möchten. Die von HOLDEFLEISS ausgeführten Compostirungsversuche (295) lieferten jedoch keine günstigen Resultate, wenn sich auch nicht verkennen liess, dass Moorerde, insbesondere die mit Jauche begossene einen kleinen aufschliessenden Einfluss ausgeübt hatte, der jedoch zu gering erschien, um die Hoffnung auf eine praktische Verwerthung des Verfahrens zu unterstützen. Bei jenen Versuchen war die Mannigfaltigkeit der verschiedenartigen Torfsubstanzen und ihr sehr wechselndes Verhalten noch nicht hinlänglich bekannt und darum wenig berücksichtigt. Die günstigen Resultate, welche inzwischen bei der Anwendung von gemahlenen Rohphosphaten auf Hochmoorfeldern erzielt wurden, liessen erwarten, dass gewisse Torfarten doch einen aufschliessenden Einfluss ausüben möchten. Dies wurde durch FLEISCHER (296) bestätigt, dessen Versuche lehren, dass der an mineralischen Stoffen arme Moostorf das höchste Aufschliessungsvermögen gegen Rohphosphate besitzt, welches abnimmt, je mehr mit zunehmender Cultur die freie Humussäure abgestumpft wird. Dem Moostorf stand hinsichtlich des Aufschliessungsvermögens am nächsten der ebenfalls aschenarme saure Torf aus den untersten Schichten der nordwestdeutschen Hochmoore. Dieselbe Fähigkeit kam in etwas geringerem, aber stets noch erheblichen Grade dem Haidetorf zu, während von den Niederungsmooren nur die kalkärmeren, sauer reagirenden noch eine gewisse Wirkung auf leichter aufschliessbare Phosphate ausübten. Es ergab sich ferner, dass das Verhältniss zwischen Moorsubstanz und Phosphat von grossem Einfluss ist auf den Grad der Aufschliessung in der Weise, dass die Wirkung mit der relativen Menge der Moorsubstanz zunimmt. Es erklärt sich hierdurch die günstige Wirkung roher Phosphatmehle auf Moorboden, da hier bei den in der Praxis angewandten Düngermengen ein grosser relativer Ueber-

schuss von Torf auf das Phosphat einwirkt. Praktische Compostirungsversuche (296) mit Hochmoor und Phosphorit bestätigen die von FLEISCHER aus Versuchen im kleineren Maasstabe abgeleiteten Resultate. KISSLING (297) zeigt ferner, dass ein Zusatz von Chlorkalium und Kaliumsulfat zu Haidehumus oder Moostorf einen die Aufschliessung schwer löslicher Phosphate fördernden Einfluss ausübte. Für das Kaliumsulfat wurde festgestellt, dass die in Lösung übergehende Menge der Phosphorsäure proportional ist mit der Quantität des zugesetzten Salzes. Kainit übte nur einen geringen, Gyps und Chlorkalium einen ungünstigen Einfluss aus.

Die Frage der Verwendung des Torfs als Dünger trat in ein neues Stadium, als durch die fabrikmässige Herstellung von Torfstreu ein neues sehr brauchbares Ersatzmittel für das in dürren Jahren oft mangelnde Stroh geschaffen wurde. Der Torf verdankt seine Brauchbarkeit zu dem genannten Zwecke namentlich seinem bedeutenden Aufsaugungsvermögen für Flüssigkeiten, in Folge dessen die Jauche zurückgehalten und auch aus wässrigem Stallmist ein verhältnissmässig fester, stickstoffreicher Stalldünger erhalten wird, dessen Stickstoffgehalt noch um den der Torfstreu selbst bereichert wird. Jenes Vermögen übertrifft das des Strohs und beträgt häufig das 7½—8fache von dem Gewicht der Torfstreu, während Stroh nur das 3½—4fache aufnimmt. Die wasseraufsaugende Kraft ist aber sehr abhängig von der Natur der betr. Torfarten. Das bei der Gewinnung von Torfstreu abfallende, jetzt vielfach zu Desinfectionszwecken angewendete Torfpulver hat ein noch grösseres Aufsaugungsvermögen als die Torfstreu selbst (298, 299). Der Stickstoffgehalt der gewöhnlichen käuflichen Torfstreusorten Norddeutschlands beträgt 0·4—0·7% i. M. ca. 0·5%. Dass übrigens viel stickstoffreichere, zur Herstellung von Torfstreu geeignete Sorten von Moostorf vorkommen, lehren die Untersuchungen SCHREINER's (299). Der Stickstoffgehalt der von ihm analysirten, von bayrischen Mooren stammenden Moostorfproben betrug nicht selten 2—3%.

Analysen von Torfproben vergl. VOHL (307), HELLRIEGEL (308), R. HOFFMANN (309), WEBSKY (300), KREUSLER (301), KÖNIG (302), Weender Versuchsstat. (303), ALBERTI u. A. (304), THOMS (305), Versuchsstation Hildesheim (306), NESSLER (310), v. SCHWARZ (311), PETERMANN (312), FLEISCHER (313).

Analysen von Torfstreu vergl. ARNOLD (314), WATTENBERG (315), LENNÉ (316), J. KÖNIG und DEICHMANN (317), Versuchsstation Bonn (318).

Analysen von mit Hülfe von Torfstreu bereitetem Dünger vergl. ARNOLD (314), LENNÉ (316), FLEISCHER (313).

Schornsteinruss wird öfters als Düngemittel verwendet. Derselbe enthält in der Regel einen kleinen Stickstoffgehalt, der jedoch sehr von der Art des Russes abhängt. Derselbe betrug nach BREUNLIN (319) bei Holzfeuerung 1·31, bei Steinkohlenfeuerung 2·05%. Es kommen Russe von höherem Stickstoffgehalt z. B. 2·8% vor, während in andern Proben nur verschwindende Mengen (0·2%) nachgewiesen werden konnten (320). Der Aschengehalt ist beträchtlich und schwankt nach den vorliegenden Analysen (319, 320, 322) von ca. 25—55%. An Phosphorsäure wurde gefunden 0·75% (322) und 0·35% (320), an kohlensaurem Kali 0·9—1·2% (321). Braunnkohlenabfälle enthielten nach einer Analyse von E. SCHULZE (322) 0·33% Stickstoff, 0·11% Kali, 0·16% Phosphorsäure.

X. Abfälle der Fabriken und Gewerbe.

Bei der grossen Mannigfaltigkeit und mit Rücksicht auf den zufälligen Charakter dieser Abfälle versuchen wir keine Anordnung dieser Materialien nach der Natur der Bestandtheile oder der Art der Rohstoffe, von denen sie stammen, sondern führen dieselben in alphabetischer Reihenfolge auf:

Aepfelpressrückstände enthalten bei 77% Feuchtigkeit 0·50% Asche, wovon die Hälfte Kali; STORER (323); LESNE (411) empfiehlt dieselben mit Kalk zu compostiren oder sie in dünneren Lagen mit Dünger zu vermengen. Ueber Aepfeltrester vergl. LECHARTIER (420).

Bierbrauereien:

Malzkeime enthalten ca. 3·7% Stickstoff, 1·8% Phosphorsäure, 2·0% Kali (324). Da sie im unverdorbenen Zustande mit grossem Vortheil verfüttert werden können, so finden nur verdorbene Malzkeime oder Malzkehricht als Dünger oder zur Compostbereitung Verwendung.

Frischer Brauerei-Abfallhopfen enthielt: Feuchtigkeit = 80·2%, 0·5% N und 0·17% P_2O_5 (325). In der lufttrocknen Masse fand SPIESS (421) 10% Wasser, 3·33% N, 0·60% K_2O, 1·39% P_2O_5 (umgerechnet).

Analysen von Spülwasser der Bierbrauereien vergl. J. KÖNIG (326).

Blutlaugensalzfabrikation; die Rückstände derselben sind reich an Kali und stickstoffhaltiger Kohle. Der Kaligehalt betrug frisch 12%, Phosphorsäure 5·6% vergl. KARMRODT (327), NESSLER (328). Wegen ihres Gehalts an Eisenoxydul (8%) und Schwefeleisen (4%) können sie erst nach längerer Lagerung an der Luft zum Düngen angewendet werden.

Eisenindustrie vergl. oben unter Rohphosphaten. In neuerer Zeit ist man mit Versuchen beschäftigt, das bei der Darstellung der Hochofencoaks verloren gehende Ammoniak zu gewinnen, woraus eine neue Quelle für die Gewinnung dieser werthvollen Substanz entspringen dürfte (333). Während bei den älteren Anlagen hierzu von KNAB und den neueren von COPPÉE und JAMESON die Oefen erhitzt werden durch das Gas des Nachbarofens, welches mit Luft gemischt in den Canälen des Ofenmauerwerks verbrennt, wobei andere Canäle der Ofenwandungen zum Vorwärmen der Luft dienen, sind jetzt von G. HOFFMANN in Gottesberg und Wanne Oefen erbaut worden, welche mit 2 SIEMENS'schen Regeneratoren verbunden sind. Diese werden von den abgehenden Feuergasen erhitzt und alternirend von den zur Verbrennung der Destillationsgase erforderlichen Luft durchströmt, die dabei auf 1000° erwärmt wird. Die Condensation des Theers und Ammoniaks geschieht unter Anwendung von Luft- und Wasserkühlung in gewöhnlichen Scrubbern, die systemartig verbunden sind. Es sind 160 Oefen im Betrieb resp. im Bau begriffen. 100 Thle. Kohle geben etwa 3 Thle. Theer und 1 Thl. schwefelsaures Ammoniak.

Die Gewinnung dieser beiden Nebenprodukte aus Hochofengasen ist nur bei den weniger zahlreichen Werken möglich, welche an Stelle der meist angewandten Coaks mit anthracitartiger Kohle arbeiten, wie es in Schottland und in Amerika der Fall ist. Die Gartsherrie-Werke in Schottland haben 8 solcher Hochöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte in Betrieb (409).

Färberei: ausgekochtes Rothholz und Blauholz enthielt resp. 2·8 und 2·5% (361); gebrauchtes Fernambukholz 0·82% Stickstoff (330).

Flachsbereitung: der beim Schwingen des Flachses abfallende Staub enthielt 1·17% Stickstoff und 0·34% Phosphorsäure (331).

Gasfabrikation. Dieselbe liefert als Nebenprodukt das für die heutige Kunstdüngerfabrikation so wichtige schwefelsaure Ammoniak. Man destillirt das Gaswasser anfangs ohne, später mit Kalk aus 2—3 vereinigten GRÜNEBERG'schen Kesseln oder aus Colonnen-Apparaten, ähnlich den SAVALLE'schen Spiritus-Rectificatoren und leitet die ungekühlten Dämpfe in Schwefelsäure von etwa 58° B. Arsenhaltige Säure darf jedoch nicht so concentrirt angewendet werden, da sie stark schäumt, indem die entweichenden Gase, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, in den losen Flocken des ausgeschiedenen Arsensulfürs sich fangen. Bei Anwendung arsenfreier Säure erhält man ein weisses Salz, welches man auf einer Bühne neben dem Säurebottich so abtropfen lässt, dass die Mutterlauge in

die noch im Kochen begriffene Säure zurücktropft. Das so dargestellte Salz ist nur sehr selten rhodanhaltig, da die durch Ueberschäumen etwa übergerissenen Rhodanverbindungen resp. die freie Säure bei der Temperatur der concentrirten, dampferhitzten Schwefelsäure nicht zu bestehen vermag (409). Eine gelbe Färbung des käuflichen Ammoniaksalzes deutet auf einen Gehalt an Arsensulfür. In einem solchen Produkt wurde z. B. 0·85 % Arsensulfür gefunden (332).

Wie bedeutend die Production des schwefelsauren Ammoniaks, folgt aus der Angabe von SIEMENS (333), dass Grossbritannien jährlich ca. 1900000 Ctr. fabricire. In Hamburg wurden 1883 ca. 400000 Ctr. meist von England importirt. Dieses Salz dient fast ausschliesslich zur Herstellung der Ammoniak-Superphosphate (s. o. bei Superphosphat pag. 457).

Analysen von Gaswasser vergl. HOFFMANN (334), NESSLER (335), GERLACH (336).

Ueber rhodanhaltige Ammoniaksalze und deren pflanzenschädliche Wirkung vergl. SCHUMANN (337), HULWA (338), P. WAGNER (339), O. KOHLRAUSCH (340), KRAUT (341), KÖNIG (406).

Analyse des Abflusswassers einer Gasfabrik vergl. J. KÖNIG (342).

Die bei der Gasfabrikation unbrauchbar gewordenen Reinigungsmassen sucht man vielfach als Düngemittel zu verwerthen. Dieselben sind als Rohammoniak und als Gaskalk in den Handel gebracht worden. Das Rohammoniak wurde durch Auslaugen der LAMING'schen Reinigungsmasse und Eindampfen gewonnen. Dieses Produkt ist nach einer von MÄRCKER (343) ausgeführten Analyse sehr reich an pflanzengiftigen Substanzen, insbesondere an Eisenvitriol (15 %), so dass vor der Anwendung des Materials zum Düngen eindringlich gewarnt werden muss.

Einige Horden werden bei der Reinigung des Leuchtgases auch mit Kalk beschickt. Derselbe wird nach seiner Ausnützung einige Zeit an der Luft gelagert und dann zuweilen als ein Düngemittel unter der Bezeichnung Gaskalk angeboten. Verschiedene Analysen von solchem Gaskalk lehren, dass derselbe einen beträchtlichen Gehalt an Schwefelcalcium und schwefligsaurem Calcium enthält. Da dies schädliche Verbindungen sind, welche sich an der Luft allmählich zu Gyps oxydiren, so folgt die Nothwendigkeit, den Gaskalk vor seiner Anwendung lange Zeit im Freien lagern zu lassen. Die übrigen Hauptbestandtheile des Gaskalks bilden Kalkhydrat, schwefelsaurer und kohlensaurer Kalk.

Analysen von Gaskalk und Dünger ähnlichen Ursprungs vergl. R. HOFFMANN (344), ANDERSON (345), VÖLCKER (346), E. PETERS (347), PAVESI u. ROTONDI (348), A. MAYER u. CLAUSNITZER (349).

Gerbereiabfälle (incl. Leder).

1. Rückstände aus den Kalkgruben (sogen. Leimkäse), reich an organischer Substanz, Calciumcarbonat, etwas Kalkphosphat (3—6 %), Stickstoff (2·8—3·4 %) (350).

2. Rückstände von der Enthaarung und Abgeschabtes sind durch ihren hohen Stickstoffgehalt werthvoll. Derselbe betrug bei Haaren nach R. HOFFMANN (334) 5·5—8·0 %; vergl. ferner PHILIPPAR (352).

3. Gerberlohe enthielt im lufttrocknen Zustand nach PHILIPPAR (352) 95 % organische Substanz, 5 % Mineralsubstanz mit 0·5 % Kalium und 0·5 % Phosphorsäure.

In gebrauchter Eichenlohe wurde gefunden (353) 73·1 % Feuchtigkeit, 2·1 % Asche mit 0·03 % Phosphorsäure und 0·04 % Kali, 24·7 % organische Substanz mit 0·22 % Stickstoff.

In gebrauchter Fichtenlohe: 79 % Feuchtigkeit, 1·2 % Asche mit 0·02 % Phosphorsäure und 0·06 % Kali, 19·8 % organische Substanz mit 0·11 % Stickstoff (353).

Ueber Gerberloheasche vergl. Asche (pag. 462).

4. Lederabfälle von rohem Leder enthielten nach NESSLER 4·8 % Stickstoff (354), gedämpftes Leder 6 % Stickstoff. PETERMANN fand in gemahlenem Leder 7·5 % N und 0·8 % P_2O_5 (364).

Analyse eines aus Leder bereiteten Düngers vergl. HELLRIEGEL (355). Im Allgemeinen schwankt der Stickstoffgehalt des Ledermehls von 5—9 % (112).

Häringslake, eine beim Einsalzen der Häringe gewonnene Flüssigkeit. Nach einer vollständigen Analyse von GIRARDIN und MARCHAND (356) enthält dieselbe im Liter 3·85 g Phosphorsäure, 5·9 g Stickstoff, wovon 2·4 g als Ammoniak und Propylamin, 255 g Chlornatrium etc. Der hohe Salzgehalt der Flüssigkeit ermahnt zur Vorsicht bei der landwirthschaftlichen Anwendung, da das Salz, sobald seine Menge im Boden eine gewisse Grenze übersteigt, schädliche Wirkungen auf die Pflanzen hervorbringt.

Ueber Abfälle gesalzener Häringe vergl. oben pag. 442.

Hobelspähne: Stickstoff = 0·6 g, Kali = 0·01 g, Phosphorsäure = 0·01 g, vergl. POHL (114).

Knochenkohlenfabrikation. Der bei dem Sortiren der Knochenkohle abfallende Staub (vergl. oben pag. 448) findet Anwendung zu der Superphosphatfabrikation.

Früher ging das beim Erhitzen der Knochen sich entwickelnde Ammoniak mit den Feuergasen verloren. Gegenwärtig wird in den meisten grösseren Knochenkohlenfabriken ca. 5 g des Knochenschrots an schwefelsaurem Ammoniak nach dem Patent von LORENZ-RENDSBURG gewonnen. Das Brennen geschieht wie früher in kleinen gusseisernen Töpfen, da die Retortenkohle zu mürbe wird und nicht die tiefschwarze Farbe besitzt, wie die in Töpfen gebrannte Kohle. Die Feuergase des Ofens, welche zugleich die Produkte der Knochenzersetzung mit sich führen, passiren zunächst eine Luftkühlvorrichtung, alsdann geräumige Kästen zum Absetzen von Theer und Flugasche, deren Oberfläche mit Wasser gekühlt ist, und wandern schliesslich durch zwei Thürme, welche mit Wasser resp. Schwefelsäure berieselt werden. Die sauren Laugen des letzteren Thurmes werden mit den kohlensauren Ammoniaklaugen des ersten Thurmes behufs Neutralisation gemischt und das Salz durch Eindampfen und Ausfischen gewonnen (409).

Leimfabrikation. Des wichtigsten Nebenproduktes dieser Fabrikation, des präcipitirten phosphorsauren Kalkes, sowie des aus den Abfällen mancherorts bereiteten fermentirten Knochenmehls wurde oben (vergl. pag. 457 und pag. 440) schon gedacht.

Die Leimsiedereirückstände enthielten bei 37 g Feuchtigkeit nach WICKE (357) noch 35 g Organisches mit 1·8 Stickstoff, 27 g Mineralisches mit 1 Phosphorsäure etc. Die sogen. Leimbrühe, die beim Dämpfen der Knochen sich condensirende leimhaltige Flüssigkeit, enthielt nach MOSER (358) 1—2 g Stickstoff, 0·05—0·3 g Phosphorsäure.

Knochenleimgallerte d. h. die eingedickte Leimbrühe enthielt 47 g Wasser, 50 g Organisches, 3 g Asche mit 0·26 Phosphorsäure, 7 g Stickstoff (359).

Oelfabrikation. Das wichtigste Nebenprodukt derselben bilden die Oelkuchen, d. h. die Rückstände von der Gewinnung des Oels aus Kernen, Samen durch Pressen. Wo man sich einer chemischen Extractionsmethode zur Gewinnung des Oels bedient (Anwendung von Petroleumäther) hinterbleibt der Rückstand in Form eines Mehls (Extractionsmehle). Die Oelkuchen, besonders Rapskuchen, wurden schon in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in England mit glücklichem Erfolge (11) als Dünger angewendet, welchem Beispiele viel später auch Deutschland resp. Sachsen folgte (360). Heute hält man es im Allgemeinen für unwirthschaftlich, Oelkuchen als Dünger zu verwerthen, da dieselben als Futtermittel eine höhere Nutzung gewähren, bei welcher zugleich auch der grössere Antheil der darin enthaltenen Pflanzennährstoffe in den Stalldünger übergeht.

Einer Verwendung der Oelrückstände zum Düngen ist aber dringend in allen Fällen das Wort zu reden, wo eintretendes Schimmeln, Faulen, Ranzigwerden oder andere Ursachen die Verfütterung derselben an das Vieh verbietet. Manche

grössere Oelfabriken haben angefangen, die unbrauchbar gewordenen Rückstände von den guten zu sondern und zur Herstellung von Dünger zu verwenden, ein Vorgehen, welches verdiente allseitig nachgeahmt zu werden, damit der Missbrauch, verdorbene Oelkuchen als Futtermittel zu verkaufen, endlich aufhört.

Der Werth der Oelkuchen als Dünger wird namentlich bedingt durch ihren Stickstoffgehalt, der bei manchen Sorten (Erdnusskuchen, Baumwollsaatkuchen) bis 7—8 % beträgt. Der Kaligehalt beträgt meist 1—2 %, der Gehalt an Phosphorsäure 1—3 %. Der Stickstoffgehalt ist aus den gewöhnlichen Futtermittelanalysen durch Division des Proteingehalts durch 6,25 abzuleiten.

Nähere Angaben über die mittlere Zusammensetzung der Oelkuchen vergl. E. WOLFF's Tabellen (324) und einzelne Aschenanalysen in dessen Aschenwerk (31).

Zum Raffiniren des ausgepressten Oels wird dasselbe mit Schwefelsäure behandelt. Dabei fällt ein stark schwefelsaurer kohliger Schlamm als Nebenprodukt ab, welcher kleine Mengen von Stickstoff und Phosphorsäure enthält. Ein solcher Schlamm enthielt 0·66 % Stickstoff und 3·6 % Phosphorsäure (361), in einem andern Falle 0·36 % Phosphorsäure und 0·34 % Stickstoff (362).

Papierfabrikation.

Die Brühe, erhalten durch Kochen von Leinwandlumpen mit Kalklauge, enthält 0·06—0·17 % Stickstoff (361). Analyse des Schlammes einer Papierfabrik vergl. J. KÖNIG (342).

Pottaschefabrikation, s. Asche, pag. 462.

Spinnereien und Webereien. Von den Abfällen derselben sind die folgenden analysirt:

a) Baumwollenspinnereien.

Abfälle, erhalten durch Auflockern der Baumwolle mit dem Wolfe, wobei Reste von Samenkörnern, Samenkapseln, Staub, Sand, Baumwollfasern herausfallen. Diese Abfälle sollen auf Klee günstig gewirkt haben und enthielten nach LINTNER (363) u. A. 2·5 % Stickstoff, 3·6 % Phosphorsäure, 2 % Chlorkalium. Die mögliche Anwesenheit von Unkrautsamen mahnt zur Vorsicht.

Abfälle einer Baumwollspinnerei, welche bereits zum Putzen der Maschinen angewandt wurden, enthielten 0·28 % Stickstoff (334).

b) Abfälle der Wollspinnereien. Wollstaub enthält beträchtliche, aber sehr schwankende Stickstoffgehalte von 2—9 %, im Mittel 4·8 % (365, 366, 367), Haarabfälle enthielten 3·4—13·3 %, im Mittel 11·3 % Stickstoff (366), Analysen von feinen und groben Wollabfällen vergl. NESSLER (368). In Belgien werden Abfälle von der Bearbeitung der rohen Wolle in concentrirter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf gelöst, die Lösung zur Trockne eingedämpft und gepulvert. Dieses Präparat, welches als »gelöste Wolle« bezeichnet wird, hat sich als Dünger nach Versuchen von PETERMANN (404) bewährt.

Kehricht von dem Maschinenraum einer Tuchfabrik vergl. FESCA (369). Pressrückstände aus einer Kammgarnspinnerei, welche aus dem abfliessenden Wasser als Wollfasern erhalten wurden, enthielten noch 1·9 % Stickstoff (351). Das gefaulte Wollwaschwasser aus einer Streichgarnspinnerei enthielt nach KARMRODT (370) 0·54 % Ammoniak.

Stärkemehlfabriken. Das Wasser vom Einquellen des Weizens behufs Stärkmehlgewinnung enthielt nach HOFFMANN (371) 0·55—0·75 % Stickstoff. Die Abflusswasser einer Stärkefabrik vergl. KÖNIG (342).

Tabakabfälle enthielten rund 12 % Feuchtigkeit, 23 % Asche, 65 % organische Substanz, ferner 2·3 % Stickstoff, 0·8 % Phosphorsäure, 5·7 % Kali (372), vergl. auch R. HOFFMANN (373).

Traubenzuckerfabrikation. Ein dabei abfallender Schlamm enthielt nach MUTH (374) 66 % kohlensauren Kalk, 26 % organische Substanz, 4·5 % Phosphorsäure, 1·2 % Gyps, 0·4 % Stickstoff.

Wachholderbeeren. Rückstände von der Verarbeitung derselben zu Muss vergl. NESSLER (375).

Weinbereitung. NESSLER (375) ermittelte den Düngerwerth der Weinhefe und fand

in flüssiger Weinhefe 21 % Trockensubstanz, 0·76 % Stickstoff, 0·29 % Phosphorsäure, 3·2 % Kali; in gepresster Weinhefe 50 % Trockensubstanz, 1·8 % Stickstoff, 0·68 % Phosphorsäure, 7·5 % Kali. Letzteres war vorwiegend als Weinstein vorhanden.

Ueber die Asche der Weinhefe vergl. unter Asche (pag. 462). Die bei der Weinbereitung zurückbleibenden Trestern lieferten nach LORY (376) im trocknen Zustande 4·9 % Asche, welche 40 % Kaliumcarbonat, 27·7 % Calciumphosphat, 26·3 % Calciumcarbonat enthält.

Zuckerfabrikation. Ein in grossen Massen abfallendes Material bildet der Scheideschlamm, dessen Düngerwerth auf seinem Gehalt an Stickstoff und phosphorsaurem Kalk beruht, wozu noch eine beträchtliche Menge von Calciumcarbonat hinzukommt. Der Stickstoffgehalt des Scheideschlamms von einem Feuchtigkeitsgehalt von 40—50 % betrug meist 0·15—0·8 %, der Phosphorsäuregehalt 0·3—1·5 %, der Kaligehalt 0·1—0·5 %. Doch wurden zuweilen auch höhere und niedrigere Gehalte gefunden. Analysen von Scheideschlamm aus Fabriken, welche mit dem Pressverfahren oder Diffusionsverfahren arbeiten, vergl. KREUSLER (377), HEMPEL und ALBERTI (378), LICHTENSTEIN (379), STROHMER (410).

Die Melasse wird in Brennereien zur Alkoholgewinnung benützt, die zurückbleibende Schlempe ist reich an Kalisalzen, und enthält etwas Stickstoff, zum Theil in Form von Ammoniak. Eingedickte Melassenschlempe von 70 % Trockensubstanz enthielt 3—4 % Stickstoff und 7—8 % Kali (380). Der Stickstoffgehalt verschiedener Melassesorten variirte nach HOFFMANN von 0·30—1·8 % (383). In der Regel wird die Melasse verkohlt und die resultirende Schlempekohle auf Potasche verarbeitet. VINCENT (381) hat vorgeschlagen, die Produkte der trocknen Destillation der Melassenschlempe gleichzeitig neben der in der Kohle zurückbleibenden Potasche zu verwerthen. Von technischem Werth ist besonders das wässrige Destillat, aus welchem sich Methylalkohol, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Trimethylamin gewinnen lässt. Eine Fabrik in Courrières stellt aus dem Condensationswasser täglich 1600 Kgrm. Ammonsulfat, 400 Kgrm. Methylalkohol, 1800 Kgrm. rohe Trimethylaminsalze dar. Um das Trimethylamin zu verwerthen, wird dasselbe in salzsaures Salz übergeführt, welches beim Erhitzen auf 260—325° Chlormethyl liefert, welches zur Fabrikation von Theerfarben und zur Eisbereitung Verwendung findet. Trimethylaminsalz könnte vielleicht auch, falls andre Anwendungen nicht rentabler sind, zum Düngen gebraucht werden, da es nach Versuchen von v. ECKENBRECHER (417) ebenso günstig gewirkt hatte als das Ammonsulfat.

Nach den in Oesterreich bestehenden Patenten sollen aus 1000 Hkl. Schlempe 1650 Kgrm. Ammoniumsulfat, entsprechend 350 Kgrm. Stickstoff = 80 % des Gesammtstickstoffs gewonnen werden (382).

Analysen von Melassenschlempe-Kohle resp. Asche vergl. BRETSCHNEIDER (384), R. HOFFMANN (385), v. GOHREN (386), COLIOT (387).

Bei der Verarbeitung der Melasse nach dem Osmose-Verfahren bleibt als Rückstand das Osmosewasser, welches einen gewissen Düngerwerth durch seinen Reichthum an Kalisalzen und einen kleinen Stickstoffgehalt besitzt. Nach einer Analyse von STROHMER (388) enthielt ein Osmosewasser 93 % Wasser, 1·95 % Zucker, 1·4 % Asche, 3·64 % Organische Substanz mit 0·26 % Stickstoff; die Asche enthielt u. A. 47·30 % Kali und 1·22 % Phosphorsäure. Es wurde auch versucht in einer Fabrik zu Havringcourt in Frankreich die Osmosewässer auf Salpeter und Chlorkalium zu verarbeiten (389).

Die Elutionslauge, d. h. die Flüssigkeit, welche bei der Wiedergewinnung des Alkohols bei dem Elutionsverfahren nach MANOURY zurückbleibt (Verarbeitung der Melasse), zeigte bei einer Analyse (390) die folgende Zusammensetzung: Wasser 82·1 %, Trockensubstanz 17·9, letztere bestehend aus 11·5 organischer Substanz und 6·4 Mineralstoffen; ferner Stickstoff = 0·41, Phosphorsäure Spuren, Kali 2·86, Natron 0·44, Chlor 0·45, Kalk 0·71 % etc.

Analysen des Schlammes, der sich in dem Klärbassin absetzt, in welchem sich die verschiedenen Schmutzwasser der Zuckerfabrik von der Rübenwäsche aus dem Spodiumhause etc. ansammelten, vergl. BECKER (391), BREITENLOHNER (392); Zusammensetzung des bei Anwendung des SÜVERN-schen Verfahrens gebildeten Schlammes vergl. STOHMANN (393).

Analyse des von Sinkstoffen befreiten Schmutzwassers vergl. BREITENLOHNER (392).

Düngeranalyse. Da die Werthbestimmung der künstlichen Dünger auf Grundlage der analystisch festgestellten Zusammensetzung geschieht, so ist die Düngeranalyse für Handel, Industrie und Landwirthschaft von gleich hoher Bedeutung. Fast allgemein werden Düngemittel im Handel nur mit garantirten Gehalten verkauft, und der consumirende Landwirth fordert die strenge Erfüllung der Garantie bis auf gewisse zulässige Grenzen der Differenzen, welche als Analysenlatitude bezeichnet und für Phosphorsäure zu 0·5 %, für Stickstoff zu 0·2 % angenommen werden. Die Controle des Düngerhandels üben die staatlich subventionirten landwirthschaftlichen Versuchsstationen. Es kann nicht ausbleiben, dass Differenzfälle öfters vorkommen, besonders wenn eine grobkörnige ungleichartige Beschaffenheit die Entnahme einer ganz correcten Durchschnittsprobe erschwerte. Trotzdem lässt sich auf Grund der zahlreich vorliegenden Controlanalysen behaupten, dass die Düngerfabrikation in der Herstellung gleichartiger Mischungen sehr Bedeutendes leistet. Von dem controlirenden Chemiker wird die grösste Sorgfalt und wissenschaftliche Genauigkeit bei der Titerstellung und Ausführung der Analysen gefordert. Bei letzteren hat sich der Chemiker namentlich bezüglich der Phosphorsäurebestimmung an die conventionellen Methoden zu halten. Gegenwärtig sind in dieser Beziehung maassgebend, die den 18. December 1881 von einer Versammlung von Agrikultur-Chemikern und Düngerfabrikanten in Halle angenommenen Methoden (Landw. Versuchsstationen, Bd. 27, pag. 406).

Als eine zweckmässige Anleitung zur Analyse käuflicher Düngemittel empfehlen wir den analytischen Theil in P. WAGNER's Lehrbuch der Düngefabrikation (113). Für anderweitige Düngemittel bildet auch E. WOLFF's Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe einen unentbehrlichen Rathgeber. Wir machen noch auf die Umwandlung aufmerksam, welche in neuerer Zeit die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk durch Anwendung des eisernen Rohrs im Wasserstoffstrom nach dem Vorschlag GRANDEAU's durch P. WAGNER (394) oder im Leuchtgasstrom nach G. LOGES (395) erfahren hat, so wie auf die neue Methode der Stickstoffbestimmung von KJELDAHL (396), welche sich nach Versuchen von HEFFTER, HOLLRUNG, MORGEN (397) so gut bewährt hat, dass sie von mehreren Versuchsstationen eingeführt wurde. Ohne hier näher auf die betreffenden Methoden einzugehen, müssen wir schliesslich doch noch das Studium der werthvollen Originalarbeiten, welche in FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie und in einigen andern Fachblättern erschienen sind, einem jeden Analytiker anempfehlen, an welchen die Aufgabe herantritt, die käuflichen Düngemittel im Interesse des Handels, der Industrie oder der Landwirthschaft zu untersuchen.

EMMERLING.

E

Eisen,*) Fe = 55·88. Geschichtliches. Den Gebrauch des Eisens findet man bereits bei dem Eintritt der ältesten Culturvölker in die Geschichte. Es ist

*) 1) LUDW. BECK, Geschichte d. Eisens. I. Abth. Braunschw., Fr. Vieweg u. Sohn 1884. 2) Allgemeines über Eisen in MUSPRATT's Handbuch der Techn. Chemie; KERL u. STOHMANN, 3. Aufl. Bd. II, 1875; GRAHAM-OTTO, Anorganische Chemie, Bd. II. 4. Aufl., 1872; ROSCOE-SCHORLEMER, Lehrbuch d. Chemie, Bd. II. 1879; GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III. 1875; FREMY, Encyclopédie chimique; Tome III, 9. cahier: JOANNIS, Le Fer, Paris 1884. 3) GAULTIER DE CLAUBRY, Bull. soc. d'encour. 1858, pag. 633; Chem. Centralbl. 1859, pag. 214; LUCA, Compt. rend. 1851, pag. 333; 1852, pag. 202. 4) WÖHLER, Ann. 94, pag. 125; 95, pag. 192 (1855). 5) MOISSAN, Compt. rend. 89, pag. 176 (1879). 6) PÉLIGOT, Compt. rend. 19, pag. 670 (1844). 7) CAPITAINE, Compt. rend. 9, pag. 757 (1839). 8) POUMARÈDE, Compt. rend. 29, pag. 518 (1849). 9) TROOST, Bull. soc. chim. (2) 9, pag. 250; Jahresber. 1867, pag. 895. 10) MATTHIESSEN u. PRUS-SZCZEPANOWSKI, Chem. News 20, pag. 501; Chem. Centralbl. 1870, pag. 128. 11) LENZ, Journ. prakt. Chem. 108, pag. 438 (1869). 12) VARRENTRAPP, DINGL. polyt. Journ. 187, pag. 152 (1868). 13) POUILLET, Compt. rend. 2 (1836). 14) DANIELL, Phil. Transact. 1830. 15) CARNELLEY, Ber. 1879, pag. 441. 16) PICTET, Compt. rend. 88 (1879). 17) WÖHLER, POGG. Ann. 26, pag. 182 (1832). 18) LORENZ, WIED. Ann. 13, pag. 422, 582 (1881). 19) WIEDEMANN und FRANZ, Ann. 88, pag. 191 (1853). 20) LANDOLT und BÖRNSTEIN, Physikal. chem. Tabellen, Berlin 1883, pag. 177. 21) KOPP, Ann. 81, pag. 1 (1852). 22) DULONG und PETIT, Ann. chim. phys. (2) 7, pag. 113 (1817). 23) WETZLAR, SCHWEIGG. Journ. 49, pag. 484. 24) PAYEN, Ann. chim. phys. (2) 50, pag. 305 (1832). 25) BOWER, D. P. 14196; BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 1883, pag. 31. 26) VARENNE, Compt. rend. 79, pag. 783; Ann. chim. phys. (5) 19, pag. 251; 20, pag. 240 (1880). 27) MOUSSON, POGG. Ann. 39, pag. 330 (1836). 28) SCHÖNBEIN, POGG. Ann 39, pag. 342. 29) BEETZ, POGG. Ann. 67, pag. 286 u. 365 (1846). 30) RAMANN. Ber. 14, pag. 1430 (1881). 31) HALL, POGG. Ann. 14, pag. 145; Quart. J. of sc. 7, pag. 55. 32) GUIBOURT, Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 43. 33) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 70, pag. 1105, 1201 (1870). 34) WELTZIEN, Ann. 138, pag. 129 (1866). 35) STAHLSCHMIDT, POGG. Ann. 125, pag. 37 (1865). 36) MAUMENÉ, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 380. 37) MAGNUS, POGG. Ann. 3, pag. 84 (1825). 38) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 129 (1859.) 39) BYSTRÖM, K. Vetensk. Förhandl. 17, pag. 307 (1860). 40) ANGSTRÖM, POGG. Ann. 94, pag. 141 (1855). 41) CORNU, Spectre normal, Paris 1881. 42) LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 402 (1879); 32, pag. 402 (1881). 43) Technische Literatur: MUSPRATT, Encyklopädie der Techn. Chem. von KERL und STOHMANN, 3. Aufl, Bd. II; GRAHAM-OTTO, Anorgan. Chemie, Bd. II, 4. Aufl.; ROSCOE-

nicht unmöglich, dass zuerst Meteoreisen von den Menschen verarbeitet worden ist. Die Seltenheit desselben spricht allerdings dagegen. Jedenfalls geht die Ver-

SCHORLEMER, Lehrbuch der Chemie, Bd. II; WEDDING, Die Darstellung des schmiedbaren Eisens, 1875; KERL, Grundriss der Eisenhüttenkunde, 1875, Leipzig; GRUNER, De l'acier et de sa fabrication, 3 Bde., Paris 1870; LEDEBUR, Das Roheisen, Leipzig 1879; ferner die Zeitschriften: Berg- und Hüttenmännische Ztg,; The Iron, Stahl und Eisen, BIEDERMANN's Techn. Chem. Jahrb. u. a. Vollständige Literaturnachweise im Repertorium der technischen Literatur, herausgegeben von R. BIEDERMANN. 44) ROSCOE, Proceed. Manchester Lit. and Phil. Soc. 1863, Febr.; WATTS, Phil. Mag. (4) 34, pag. 437. 45) GRAHAM, Ann. Suppl. Bd. 5, pag. 1. 46) G. F. MÜLLER, Ber. 1881, pag. 6; BIEDERM. Techn. chem. Jahrb. 1882, pag. 56; 1884, pag. 24. 47) POURCEL, Iron and Steel 1882, pag. 509, Techn. chem. Jahrb. 1884, pag. 24. 48) A. SCHMIDT, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1883, pag. 135. 49) C. W. SIEMENS, D. P. 12037, Techn. chem. Jahrb. 1882, pag. 61. 50) KRUPP, D. Pat. 17056, Techn. chem. Jahrb. 1883, pag. 16. 51) PLINIUS, Hist. nat. lib. XXXIV, pag. 41. In WITTSTEIN's Uebersetzung, Bd. 3, pag. 100. 52) WANKLYN und CARIUS, Ann. 120, pag. 69. 53) LENZ, J. pr. Ch. 108, pag. 438. 54) CRACE-CALVERT und JOHNSON, LIEB. Jahresber. 1855, pag. 326. 55) WÖHLER, Ann. 115, pag. 102. 56) SONNENSCHEIN, Journ. pr. Ch. 66, pag. 168. 57) BIEWEND, Journ. pr. Ch. 23, pag. 252. 58) KERN, Chem. News. 32, pag. 136. 59) STROMEYER, Arch. Pharm. 35, pag. 279; 36, pag 22. 60) LIEBIG, Ann. 95, pag. 116. 61) SIEWERT, Jahresber. 1864, pag. 266. 62) BÖTTGER, Journ. prakt. Chem. 76, pag. 239. 63) SCHMIDT, Ann. 36, pag. 101. 64) BINEAU, Compt. rend. 41, pag. 509. 65) MOSANDER, POGG. Ann. 6, pag. 35. 66) SIDOT, Compt. rend. 69, pag. 201. 67) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 15, pag. 291. 68) LIEBIG u. WÖHLER, POGG. Ann. 21, pag. 583. 69) LEFORT, Compt. rend. 34, pag. 488. 70) MOISSAN, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 222. 71) DAUBRÉE, Compt. rend. 49, pag. 143. 72) H. ST. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 52, pag. 1364. 73) KUHLMANN, C. r. 52, pag. 1283. 74) HAUER, Wien. Akad. Ber. 13, pag. 456. 75) GMELIN-KRAUT, Handbuch, Bd. III, pag. 307. 76) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (3) 69, pag. 214; C. rend. 55, pag. 350, 634, 714. 77) LALLEMAND, Ann. chim. phys. (3) 69, pag. 233. 78) SMITH, Chem. News 21, pag. 210. 79) WEBER, POGG. Ann. 107, pag. 382. 80) ROGSTADIUS, Journ. prakt. Chem. 86, pag. 307. 81) GÖBEL, Journ. pr. Ch. 6, pag. 386, 82) DEBRAY, C. r. 45, pag. 1018. 83) W. MÜLLER, POGG. Ann. 122, pag. 139. 84) MUCK, Ztschr. f. Chem. (2) 4, pag. 41. 85) DAVIES, Chem. Soc. Journ. (2) 4, pag. 69. 86) TOMMASI, Ber. 12, pag. 1929 u. 2334 (1879). 87) GRAHAM, Ann. 121, pag. 46. 88) PÉAN DE ST. GILLES, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 50; Journ. pr. Ch. 66, pag. 137. 89) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 48, pag. 1160; Jahresb. 1859, pag. 211. 90) DEBRAY, Compt. rend. 68, pag. 813; Ber. 1869, pag. 190. 91) KRECKE, Journ. prakt. Chem. 3, pag. 286. 92) PERCY, Phil. Mag. (4) 45, pag. 455. 93) PELOUZE, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 6. 94) LIST, Chem. Centralbl. 1879, pag. 818. 95) FREMY, C. r. 12, pag. 23; 14, pag. 442; 15, pag. 1106; 16, pag. 187; Ann. 40, pag. 261; 44, pag. 254. 96) KOPP, Gesch. d. Chem. I, pag. 192. 97) EKEBERG, SCHERER's Journ. 9, pag. 607. 98) H. ROSE, Ann. 48, pag. 230. 99) MERZ, Journ. prakt. Chem. 101, pag. 269. 100) POGGENDORFF, POGG. Ann. 54, pag. 373. 101) DENHAM, SMITH, Phil. Mag. 23, pag. 217. 102) ARFVEDSON, POGG. Ann. 1, pag. 72. 103) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 74, pag. 443; 121, pag. 337. 104) RAMMELSBERG, Berl. Akad. Ber. 1862, pag. 681. 105) E. KOPP, Ann. chim. phys. (3) 48, pag. 97. 106) SIDOT, Chem. Centralbl. 7869, pag. 1038. 107) BERZELIUS, GILB. Ann. 37, pag. 296; 42, pag. 277; POGG. Ann. 7, pag. 393. 108) PROUST, SCHER. Journ. 10, pag. 54. 109) PHIPSON, Chem. News 30, pag. 139. 110) WÖHLER, POGG. Ann. 37, pag. 238. 111) SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. Pharm. (3) 34, pag. 175; Jahresb. 1858, pag. 87. 112) GEITNER, Ann. 129, pag. 350; Jahresb. 1864, pag. 141. 113) ROUSSIN, C. r. 46, pag. 224; Ann. chim. phys. (3) 5, pag. 285; Ann. 107, pag. 120. 114) POROZIRSKY, Ann. 125, pag. 302. 115) DEMEL, Wien. Akad. Ber. 1878, Oct.; Ber. 12, pag. 416. 116) PAWEL, Ber. 15, pag. 2600. 117) ROSENBERG, Ber. 3, pag. 312; 12, pag. 1409, pag. 1949. 118) DEMEL, Ber. 12, pag. 461. 119) PAWEL, Ber. 12, pag. 1715. 120) PAWEL, Ber, 12, pag. 1949; 15, pag. 2600. 121) LITTLE, Ann. 112, pag. 211. 122) RAAB, Journ. Pharm. (4) 9, pag. 173. 123) SCHEURER-KESTNER, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 472; Jahresb. 1863, pag. 259. 124) STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 49, pag. 85. 125) MA-

wendung des Eisens bis in die prähistorische Zeit zurück. Die meisten alten Völker schrieben die Einführung desselben einem Gotte oder Heros zu: die

---

RIGNAC, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 306. 126) WÖHLER u. LIEBIG, POGG. Ann. 21, pag. 258. 127) WÖHLER, Ann. 4, pag. 255. 128) FREMY, C. r. 52, pag. 321. 129) HISINGER, GILB. Ann. 27, pag. 273. 130) LEFORT, Journ. Pharm. (4) 10, pag. 81; Jahresb. 1869, pag. 267. 131) STE. CLAIRE-DEVILLE und TROOST, C. r. 45, pag. 820. 132) H. ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 302. 133) WEBER, POGG. Ann. 118, pag. 481. 134) KRECKE, Journ. prakt. Chem. (2) 3, pag. 286. 135) SABATIER, C. r. 93, pag. 56. 136) WITTSTEIN, Repertor. (2) 36, pag. 30. 137) FRITZSCHE, Journ. pr. Ch. 18, pag. 483. 138) GENTH, Journ. pr. Ch. 71, pag. 164. 139) BÉCHAMP, Ann. chim. phys. (3) 51, pag. 296; Jahresb. 1859, pag. 122. 140) ORDWAY, Journ. pr. Ch. 76, pag. 19. 141) LIEBIG, POGG. Ann. 48, pag. 107. 142) BERTHOLLET, GILB. Ann. 30, pag. 378. 143) GEUTHER und BRIEGLEB, Ann. 133, pag. 228. 144) ROGSTADIUS, Journ. pr. Ch. 86, pag. 307. 145) STAHLSCHMIDT, POGG. Ann. 125, pag. 37. 146) SILVESTRI, POGG. Ann. 157, pag. 165. 147) KRÄMER, Arch. Pharm. (2) 105, pag. 284. 148) MEIDINGER, DINGL. pol. J. 163, pag. 283. 149) J. C. I. MEYER, Berl. Ges. d. naturforsch. Freunde 1781, 2, pag. 334. 150) BERGMANN, Opusc. 3, pag. 109. 151) FREESE, POGG. Ann. 132, pag. 225. 152) H. ROSE, POGG. Ann. 6, pag. 212; 24, pag. 333. 153) HVOSLEF, Ann. 100, pag. 99. 154) SCHENCK, Journ. Chem. soc. 1873, pag. 826. 155) STRUVE, Journ. pr. Ch. 79, pag. 321. 156) SIDOT, C. r. 74, pag. 1425. 157) GURLT, Jahresb. 1856, pag. 781. 158) FARADAY u. STODART, GILB. Ann. 66, pag. 183. 159) BERTHIER, Jahresb. 1862, pag. 127. 160) RAMMELSBERG, Chem. Centrbl. 1847, pag. 60. 161) KARSTEN, SCHWEIGG. Journ. 68, pag. 182. 162) WURTZ, Dict. de Chim. I, pag. 1417. 163) LASSAIGNE, Journ. de Chim. méd. 3, pag. 535. 164) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 15. 165) HAHN, Ann. 129, pag. 57. 166) WÄCHTER, Journ. pr. Ch. 30, pag. 321. 167) ROSCOE, Ann. 121, pag. 355. 168) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 50, pag. 68. 169) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 559. 170) ORDWAY, Jahresb. 1865, pag. 264. 171) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 2, pag. 58. 172) FORDOS und GÉLIS, Journ. Pharm. (3) 4, pag. 333. 173) VOGEL, Journ. prakt. Chem. 8, pag. 102. 174) KOENE, POGG. Ann. 63, pag. 245, 431. 175) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 56, pag. 306. 176) HEEREN, POGG. Ann. 7, pag. 181. 177) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 18, pag. 152. 178) GMELIN-KRAUT, Handb. III, pag. 353 179) KÜHN, SCHWEIGG. Journ. 61, pag. 235. 180) KANE, Ann. 19, pag. 7. 181) REGNAULT, Ann. chim. phys. (3) 1, pag. 201. 182) WOHLWILL, Ann. 114, pag. 169. 183) H. ROSE, POGG. Ann. 12, pag. 294. 184) DEBRAY, Compt. rend. 59, pag. 40. 185) ERLENMEYER, Ann. 194, pag. 176. 186) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 153. 187) WITTSTEIN, Pharm. Vierteljahrsschr. 15, pag. 187; Jahresb. 1866, pag. 243. 188) SENARMONT, C. r. 28, pag. 693. 189) DÖBEREINER, Ann. 28, pag. 43. 190) GLASSON, Ann. 62, pag. 89. 191) TÜNNERMANN, KASTN. Arch. 20, pag. 21. 192) BECCHI, SILL. Amer. Journ. (2) 17, pag. 129. 193) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 43, pag. 127. 194) WALCHNER, SCHWEIGG. Journ. 39, pag. 65, 71; 51, pag. 219. 195) SCHEURER-KASTNER, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 330; 57, pag. 231; 65, pag. 115. 196) ORDWAY, SILL. Amer. Journ. (2) 40, pag. 316. 197) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 39, pag. 141. 198) HAUSMANN, Ann. 89, pag. 109. 199) ORDWAY, SILL. Amer. Journ. (2) 9, pag. 30; Chem. Centralbl. 1850, pag. 281. 200) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 68. 201) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 134, pag. 528. 202) BELL, Trans. pharm. Soc. (3) 1, pag. 624. 203) MAUS, POGG. Ann. 11, pag. 77. 204) MEISTER, Ber. 1875, pag. 771. 205) WITTSTEIN, Repert. 63, pag. 233. 206) SOUBEIRAN, Ann. chim. phys. 44, pag. 329. 207) WITTSTEIN, Jahresb. 1848, pag. 443. 208) WELTZIEN, Ann. 138, pag. 131. 209) SCHEERER, POGG. Ann. 44, pag. 188, 453; 45, pag. 453. 210) ANTHON, Repert. 81, pag. 237. 211) ANTHON, Repert. 77, pag. 144. 212) LOWRENCE, SMITH, SILL. Amer. Journ. (2) 18, pag. 375. 213) MUSPRATT, Chem. soc. Quart. J. 2, pag. 52; Jahresber. 1849, pag. 251. 214) GLADSTONE, Chem. soc. Journ. (2) 5, pag. 435. 215) MADDRELL, Phil. Mag. (3) 30, pag. 322; Jahresb. 1848, pag. 352. 216) BUNSEN u. BERTHOLD, Das Eisenoxydhydrat. Göttingen 1834. 217) GUIBOURT, Journ. de Chim. méd. 15, pag. 306. 218) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 68, pag. 508. 219) LANGLOIS, Ann. chim. phys. (3) 48, pag. 502; Jahresber. 1856, pag. 551. 220) WALLACE, Chem. Gaz. 1858, pag. 410; Jahresber. 1858, pag. 71. 221) PARKMANN, Jahresber. 1862, pag. 49. 222) WÖHLER, Ann. 84, pag. 235. 223) H. ROSE,

Aegypter dem Osiris, die Juden dem Tubalkain, die Griechen dem Kadmos, dem Prometheus und den Kabiren, die Römer dem Vulcan, die Germanen dem Odin. Aus Inschriften und Sculpturen der Aegypter geht hervor, dass bei diesem Volke das Eisen bereits zur Zeit der ersten Könige der vierten Dynastie bekannt war, zu einer Zeit, die noch früher als die des Tubalkains der Genesis zu setzen ist. Die vielfach gehörte Annahme, dass dem »Eisenzeitalter« ein »Bronzezeitalter« voraufgegangen sei, ist nicht nur aus historischen, sprachlichen und ethnologischen, sondern auch aus technischen Gründen wenig stichhaltig. Die Erfindung der Bronze, dieser Kupfer-Zinn-Legirung, konnte nur von einem in der Metallurgie bereits vorgeschrittenen Volke gemacht werden, das im Besitz der beiden Metalle war. Von diesen kommt das Zinn nicht entfernt so häufig vor wie das Eisen und Kupfer. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen ist aber viel schwieriger als die des Eisens. Die Kupferoxyde müssen dabei bis über den Schmelzpunkt des Kupfers (1100°) erhitzt werden; die Eisenoxyde werden weit unter dem Schmelzpunkt des Eisens, schon bei etwa 700° reducirt. Zur Herstellung des Kupfers waren besondere geschlossene Feuerstätten und künstliche Zuführung von Luft erforderlich; zur Gewinnung eines schmied- und hämmerbaren Eisens nicht. Das Roh- oder Gusseisen freilich, welches erst bei viel höherer Temperatur sich bildet, blieb den Alten unbekannt; erst etwa zur Zeit der Völkerwanderung lernte man, aus Roheisen Schmiedeisen und Stahl herzustellen (1).

Das Wort Eisen (gothisch *eisarn*, althochd. *isarn*, engl. *iron*, schwedisch und dänisch *jern)* scheint vom Sanskritwort *ayas* (= *aes*, Erz) abzustammen.

In der Alchemie war das Eisen dem Mars gewidmet und wird häufig unter diesem Namen oder dem Zeichen des Planeten Mars ♂ bezeichnet. Die neuere Bezeichnung des Atomgewichtes des Eisens *Fe* ist die Abkürzung des lateinischen *Ferrum*.

Vorkommen.

Das Eisen ist das auf der Erdoberfläche am verbreitetsten vorkommende Metall. Auch auf anderen Himmelskörpern hat die Spectralanalyse dasselbe nachgewiesen und in relativ beträchtlicher Menge, oft bis zu 90%, findet es sich in den aus dem Weltraum auf die Erde gelangenden Massen, die man als Eisenmeteorite bezeichnet. Diese enthalten das Eisen in gediegenem Zustande, der in Bezug auf das tellurische Vorkommen desselben nur selten beobachtet worden ist. In Gesteinen vulkanischen Ursprungs und in Laven hat man Eisen in Form von Körnchen aufgefunden. Eine technische Bedeutung besitzt das gediegen vorkommende Eisen nicht.

Sehr zahlreich sind die natürlichen Eisenverbindungen, von welchen die Oxyde und Sulfide in besonders grosser Menge vorkommen. Es seien hier zunächst nur diejenigen kurz aufgeführt, welche zur hüttenmännischen Gewinnung des Eisens dienen.

1. Haematit, Eisenoxyd, Fe_2O_3, 70% Eisen enthaltend, eisenschwarz bis bräunlichroth. Man unterscheidet zwei Modificationen, Eisenglanz, welcher rhom-

---

Pogg. Ann. 89, pag. 473. 224) Walker, N. Quart. Journ. of. Soc. 3, pag. 371. 225) Hisinger, Pogg. Ann. 13, pag. 505. 226) Hausmann und Schnedermann, Pogg. Ann. 52, pag. 292. 227) Vergl. z. B. Boeckmann, Chemischtechnische Untersuchungsmethode, Berlin 1884, pag. 395; Muspratt's Chemie von Kerl u. Stohmann, 3. Aufl., Bd. II, pag. 875; Kerl, Metallurgische Probirkunst, Leipzig 1882; Balling, Probirkunde, Braunschweig 1879 u. s. w., sowie die chemischtechnischen und analytischen Zeitschriften.

boedrisch krystallisirt, ein Vol.-Gew. von 5·1 bis 5·3 und eine Härte von 6 bis 6·5 besitzt und Rotheisenstein, welcher stahlgrau bis blutroth, dicht, faserig, okrig vorkommt und ein Vol.-Gew. unter 5 und eine Härte von 1 bis 6 besitzt. Hauptlager des Eisenglanzes sind in Schweden und Lappland, ferner auf der Insel Elba. Der Rotheisenstein, häufig je nach seinen Beimengungen als kieseliger, thoniger, mergeliger, kalkiger Eisenstein auftretend, ist in Frankreich und Deutschland (Harz, Nassau, Sachsen, Böhmen etc.) sehr verbreitet. Die dichte, faserige Varietät, der sogen. rothe Glaskopf findet sich in mächtigen Gängen besonders in England (Lancashire, Cumberland, Forest of Dean).

2. Brauneisenstein, Eisenoxydhydrat. Nach dem Wassergehalt unterscheidet man Pyrrhosiderit, $Fe_2O_3 + H_2O$, mit 62·9% Eisen, welcher blättrig (Rubinglimmer), haarförmig (Nadeleisenstein) und strahlig oder faserig (Lepidokrokit) vorkommt, und eigentlichen Brauneisenstein, $2Fe_2O_3 + 3H_2O$, mit 59·9% Eisen, vom Vol.-Gew. 3·4 bis 4·2 und der Härte 1 bis 5·5. Letztere ist die für die Eisengewinnung wichtigere Varietät. Im Gemenge mit Thon bildet das Erz den gelben Thoneisenstein und das Bohnerz. Der Brauneisenstein, meist aus Eisencarbonat oder Schwefeleisen hervorgegangen, findet sich in bedeutenden Mengen in Nassau und im Siegenschen, in Steiermark, Kärnten, Böhmen, Thüringen, in England (Durham), in den Pyrenäen, in Sibirien, Nord-Amerika, Brasilien etc. Der thonige Brauneisenstein ist in Deutschland, Frankreich und England ebenfalls sehr verbreitet.

3. Gelbeisenstein ist ein Eisenoxydhydrat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 + 2H_2O$ mit 57·14% Eisen. Das Mineral ist ocker- bis braungelb, derb, muschlig, ockrig, bildet im Gemisch mit Thon und Sand den thonigen Gelbeisenstein (im Steinkohlengebirge des Rheinlands, in Sachsen, Böhmen, Schlesien, der Oolithformation der Wesergegend, in England, Frankreich, Schweiz). Gelbeisenstein, überhaupt Eisenoxydhydrat, in Verbindung mit Eisenphosphat, Manganhydroxyd, Sand, Thon, Kalk u. s. w. bildet den Limonit oder Raseneisenstein, Sumpferz, Wiesenerz, Ortstein, derbe, knollige, erdige Massen, gelb bis dunkelbraun. Diese Erze bilden sich noch jetzt als Quellenabsatz oder durch Zersetzung von Schwefelkies, wobei verwesende Organismen häufig mitwirken. Sie finden sich im östlichen und nördlichen Deutschland, in Holland, Schweden, Russland.

4. Magneteisenstein, Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, mit 72·4% Eisen, krystallisirt in regelmässigen Octaedern vom Vol.-Gew. 4·8 bis 5·2, Härte 5·5 bis 6·5, meistens derb, auch roth, sandig und ockrig (Eisenmulm), schwarz, magnetisch. Dies ist besonders für die nördlichen Länder, Schweden, Norwegen, Russland, Nord-Amerika, das wichtigste Eisenerz. Kommt bisweilen in Verbindung oder im Gemenge mit anderen Mineralien, als Titaneisenstein, Chromeisenstein, Franklinit, kieseliger Magneteisenstein vor.

5. Spatheisenstein oder Sphärosiderit, Eisencarbonat, $FeCO_3$, mit 48·2% Eisen, krystallisirt in Rhomboedern oder kommt derb vor, auch faserig und nierenförmig. Vol.-Gew. 3·7 bis 3·9, Härte 3·5 bis 4·5, Farbe gelblich, grau, braun. Dies Erz enthält meistens Mangancarbonat und ist deswegen, sowie wegen der Abwesenheit schädlicher Stoffe für die Stahlfabrikation besonders geeignet. Vorkommen in Steiermark, Kärnten, Nassau, Thüringen, Harz; mit Thon oder Mergel als thoniger Sphärosiderit in Nieren und Lagern in der Steinkohlenformation, besonders reichlich in Nord-Amerika und in England und Schottland (hier Blackband genannt).

6. Kieseleisensteine, Silicate, werden in den Eisenhütten nicht für sich,

sondern nur als Zuschläge benutzt. Sie werden unter den Salzen aufgezählt werden.

7. Schwefelkies oder Pyrit, FeS_2, dient als solcher nicht zur Eisengewinnung, obgleich er 46·6 § Eisen enthält, sondern erst, nachdem der Schwefel desselben in der Schwefelsäurefabrik in schweflige Säure umgewandelt worden ist. Weniger häufig als dies sehr verbreitete Mineral kommt der Magnetkies, Fe_7S_8, vor. Eisensulfid bildet auch einen wesentlichen Bestandtheil des Kupferkieses, Cu_2S, Fe_2S_3, des Arsenkieses, FeS_2, $FeAs_2$, und anderer Kiese.

Eisenverbindungen sind nicht nur im Mineralreiche, sondern auch im Pflanzen- und Thierreiche vorhanden. Sie finden sich im Meer-, Fluss- und Quellwasser, und aus dem Wasser und dem Erdboden gelangt das Eisen in die Pflanzen, wo es als wesentlicher Bestandtheil des Chlorophylls eine wichtige physiologische Rolle spielt. Aus dem Pflanzen- in den Thierleib übergegangen, übt es hier als Bestandtheil des Blutfarbstoffs oder Hämoglobins eine ähnliche Function aus wie in der grünen Pflanze. Bei Bleichsucht und Schwächezuständen wirken Eisenpräparate fördernd auf die Bildung der rothen Blutkörperchen.

Reines Eisen.

Darstellung. Das im Grossen aus den Erzen gewonnene Eisen ist niemals rein, sondern enthält stets gewisse Mengen fremder Stoffe, namentlich Kohlenstoff und Silicium (2).

Um reines Eisen darzustellen, hat man empfohlen, reines Eisenoxyd im Wasserstoff-Strom zu glühen (3). WÖHLER verwendet das durch Glühen von 1 Thl. Eisenvitriol mit 2—3 Thln. Kochsalz im Tiegel erhaltene und durch Waschen mit Wasser gereinigte Eisenoxyd (4). Bei niedriger Temperatur erhält man ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft unter Glüherscheinung oxydirt, pyrophorisch ist; bei starker Glühhitze bildet sich eine compacte, an der Luft nicht verbrennende Masse. MOISSAN hat indessen gefunden (5), dass durch diese Reduction des Eisenoxyds bei Bleischmelzhitze (330°) nicht Eisen, sondern das magnetische Oxyd entsteht, bei 500° Eisenoxydul, welches bisweilen pyrophorisch ist, und dass erst bei 600° ein nicht pyrophorisches Eisenpulver gebildet wird; nur durch sehr langdauerndes Glühen des Eisenoxyds im Wasserstoffstrom bei 440° erhält man pyrophorisches Eisen. Aehnlich wirkt Kohlenoxyd als Reductionsmittel.

WÖHLER (4) hat angegeben, dass man ein reines und pyrophorisches Eisen durch Glühen des Eisenoxyduloxalats erhalte; nach MOISSAN entsteht auf diese Weise bei 500° nur Eisenoxydul.

Nach PÉLIGOT (6) erhält man durch Reduction des Eisenchlorürs im Wasserstoffstrom reines Eisen in mikroskopischen, glänzenden Oktaedern oder Würfeln. Auf nassem Wege kann das Chlorür in möglichst neutraler wässriger Lösung bei Siedehitze durch Zink reducirt werden [CAPITAINE (7)]. Durch Rednction von Eisenchlorür in der Hitze mittelst Zinkdampfs hat es POUMARÈDE dargestellt (8).

In geschmolzenem Zustande wird reines Eisen erhalten, wenn man reines Schmiedeisen (Clavierdraht) mit reinem Eisenoxyd unter einer Schicht Glas schmilzt. Der Sauerstoff des Eisenoxyds nimmt Spuren von Kohlenstoff, Silicium und Phosphor aus dem Eisen hinweg.

TROOST empfiehlt, Roheisen in einem Tiegel aus Aetzkalk mittelst der Knallgasflamme zu schmelzen, dann den Sauerstoffzutritt zu vermehren, um Kohlenstoff etc. zu verbrennen (9). Die Schlacke wird von der Tiegelmasse absorbirt. Durch die Verbrennung eines Theiles Eisen wird die Temperatur so gesteigert, dass der Rest des Eisens zu einem Regulus zusammenschmilzt.

Nach MATTHIESSEN und PRUS-SZCZEPANOWSKI (10) glüht man ein Gemisch von gleichen Theilen entwässertem Natriumsulfat und Eisenvitriol in einem Platintiegel so lange, als sich schweflige Säure entwickelt. Beim Auswaschen der erkalteten Masse mit Wasser bleibt reines, krystallinisches Eisenoxyd zurück, das man mit Wasserstoff reducirt. Der Eisenschwamm wird schliesslich in einem Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses zusammengeschmolzen.

Bei Elektrolyse einer mit Salmiak gesättigten Eisenvitriollösung scheidet sich am negativen

Pol metallisches Eisen in hellgrauen Platten ab (12). Dasselbe enthält indess verschiedene Gase, besonders Wasserstoffgas, die man aber durch Erhitzen austreiben kann [LENZ (11)].

Physikalische Eigenschaften. Reines Eisen hat das Vol.-Gew. 7·8439. Bei Rothgluth wird es weich, bei Weissgluth lässt es sich zusammenschweissen. Ueber den Schweisspunkt hinaus erhitzt wird es spröde. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen; derselbe wird von POUILLET (13) zu 1550°, von DANIELL (14) zu 1587°, von CARNELLEY (15) zu 1804°, von PICTET zu 1600° angegeben. Plötzlich sehr hohen Wärmegraden ausgesetzt, sowie beim Durchleiten eines starken elektrischen Stromes im Vacuum verflüchtigt sich Eisen, das im letzteren Falle nach Luftzutritt blitzartig verbrennt (HARE).

Es krystallisirt in regelmässigen Würfeln oder Oktaedern [WÖHLER (17), PELIGOT]. Es ist bläulich grau, fast weiss, glänzend und sehr politurfähig. Es gehört zu den zähesten Metallen; ein Eisendraht von 2 Millim. Durchmesser reisst erst bei einer Belastung von 249659 Kgrm. Mechanische Einwirkungen, Torsion und Stösse, ändern die Eigenschaften, indem die Textur des Eisens krystallinisch wird. Seine elektrische Leitungsfähigkeit ist nach LORENZ (18), auf Quecksilber von 0° bezogen, 9·685 bei 0°, 6·189 bei 100°. Das Wärmeleitungsvermögen ist 11·9, bezogen auf das des Silbers = 100 (WIEDEMANN und FRANZ (19). Die specifische Wärme beträgt nach BYSTRÖM (20) bei 0° 0·111641, bei 50° 0·112359, bei 100° 0·113795. Der lineare Ausdehnungscoefficient ist nach KOPP (21) 0·00001233 zwischen 13 und 100°, nach DULONG und PETIT 0·00001469 zwischen 0 und 300°.

Eine der auffälligsten physikalischen Eigenschaften des Eisens ist sein Magnetismus. Gewisse Eisenverbindungen, namentlich das Oxyd Fe_3O_4, sind von Natur magnetisch und machen auch in die Nähe gebrachtes Eisen für kürzere oder längere Zeit magnetisch. Beim reinen Eisen verschwindet der Magnetismus, sowie dasselbe aus der Nähe des Magneten entfernt wird; es besitzt keine Coercitivkraft. Die Gegenwart von Kohlenstoff befähigt das Eisen, den Magnetismus dauernd zu bewahren. Auch Wasserstoff verleiht ihm eine bedeutende Coercitivkraft, wie dies das elektrolytisch gewonnene Eisen zeigt. Ebenso können die Eisenlegirungen dauernd magnetisirt werden.

Das Eisen absorbirt Gase und ist, besonders in der Wärme, porös, ebenso das Gusseisen, weshalb beim Gebrauch eiserner Oefen giftiges Kohlenoxydgas durch deren Wände dringen kann.

Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Eisen durch trocknen Sauerstoff nicht verändert. In feuchter Luft dagegen oxydirt es sich, es rostet, wie man sagt. Die Einwirkung ist anfangs langsam und wird dann energischer, weil das entstandene Eisenoxyd mit dem Eisen ein galvanisches Element darstellt. Auch bei Berührung des Eisens mit Luft und Wasser, welches Säuren oder Salze, namentlich Ammoniaksalze, enthält, tritt das Rosten leicht ein. Aetzende und kohlensaure Alkalien verhindern schon in sehr verdünnter Lösung das Rosten (WETZLAR, PAYEN), ebenso die Berührung mit Zink, weil das Eisen gegen dieses Metall elektronegativ ist. Verzinken (sogen. Galvanisiren) des Eisens ist desshalb ein gutes Mittel gegen Rosten; in den Ecken der zum Abdampfen von Salzsoole dienenden eisernen Pfannen bringt man Zinkstücke an. Als Rostschutz benutzt man ferner Anstriche von Theer, Oelfarbe, Graphit u. s. w. Besonders wirksam ist ein neuerdings von BARFF und BOWER (25) eingeführtes Verfahren, welches darin besteht, dass man dem Eisen einen fest haftenden Ueberzug von Eisenoxyduloxyd giebt, indem man dasselbe in Wasserdampf bei 650° oder auch in Kohlensäure erhitzt.

Beim Glühen an der Luft überzieht das Eisen sich mit einer schwarzen Schicht von Oxyduloxyd (Hammerschlag); bei Weissgluth verbrennt es unter Funkensprühen. Die Verbrennungserscheinung hört gleich wieder auf, weil die Oxydschicht schützend gegen den Sauerstoff der Luft wirkt. Im reinen Sauerstoff setzt sich die Verbrennung fort, nicht weil eine grössere Menge Wärme entwickelt wird, sondern weil wegen der Abwesenheit des Stickstoffs die Temperatur eine höhere ist und das Oxyd abschmilzt. Ein Theil des Metalles verdampft dabei und verursacht Flammenbildung. In ähnlicher Weise verbrennt das Eisen im Schwefeldampf. Auch mit den Halogenen verbindet es sich leicht. Phosphor und Arsen greifen es bei einer gewissen Temperatur an; Stickstoff dagegen verbindet sich nicht direkt mit demselben. In hoher Temperatur vereinigt es sich mit Kohlenstoff, Bor und Silicium. Die Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen sind von allergrösster Wichtigkeit, insofern sie das im Grossen dargestellte Eisen bilden. Roheisen enthält am meisten Kohlenstoff, weniger der Stahl, noch weniger das Schmiedeeisen. Mit dem Kohlenstoffgehalt nimmt die Schmelzbarkeit des Eisens zu. Mit den meisten Metallen bildet das Eisen Legirungen.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Eisen unter Wasserstoffentwicklung; concentrirte Schwefelsäure, in der Kälte ohne Wirkung, bildet damit in der Wärme schwefelsaures Eisenoxyd unter Entwicklung von schwefliger Säure. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur zu salpetersaurem Eisenoxydul, wobei ein Theil der Säure reducirt wird, so dass sich noch salpetersaures Ammoniak bildet. Bei Erwärmen oder bei höherer Temperatur entsteht salpetersaures Eisenoxyd, während Stickoxydgas entweicht.

Concentrirte Salpetersäure übt eine eigenthümliche Wirkung auf das Eisen aus und verursacht ein Verhalten, das man, mit Ausnahme des Wismuts und Nickels, bei keinem andern Metalle beobachtet hat. Von concentrirter Salpetersäure wird das Eisen nicht angegriffen. Wenn man mit dieser behandeltes Eisen mit verdünnter Salpetersäure in Berührung bringt, so löst es sich nicht mehr, wie gewöhnlich, auf, und aus einer Kupfersalzlösung fällt dasselbe nicht mehr metallisches Kupfer, was das gewöhnliche Eisen mit Leichtigkeit thut. Man hat jetzt sogen. passives Eisen. Man hat diese Erscheinung auf verschiedene Weise zu erklären versucht. Die Einen schreiben diese Passivität einer dünnen Oxydschicht zu, die andern einer Gasschicht, noch andere einem besonderen elektrischen Zustand des Eisens.

Varenne hat neuerdings Versuche ausgeführt (26), aus welchen er schliesst, dass die Erscheinung die Folge einer das Eisen umhüllenden Gasschicht sei. Der passive Zustand tritt ein, wenn das Eisen in Salpetersäurehydrat HNO_3 getaucht wird, wobei keine Gasentwicklung eintritt. Wird aber Eisen in Salpetersäure von 42° B. getaucht, so findet anfangs stürmische Entwicklung von Stickoxydgas statt, allein nach einer Zeit von 3 bis 20 Secunden wird die von Gasblasen getrübte Oberfläche des Metalls plötzlich glänzend, und die Gasentwicklung hört auf. Das Eisen ist dann passiv und wird von verdünnter Salpetersäure nicht mehr aufgelöst. Auch schwächere Säure, als solche von 42° B., kann die Erscheinung noch hervorrufen; die Concentrationsgrenze liegt nach Varenne bei 35° B. In solcher Säure tritt erst Gasentwicklung, dann der plötzliche Glanz des reinen passiven Metalls auf, der aber bald verschwindet, indem das Metall von irgend einem Punkte aus angegriffen wird. Die Gasentwicklung kann dann wieder aufhören, das Metall wird wieder glänzend, und so fort.

Wenn ein Eisenstab nur theilweise, etwa nur 1 Centim. von 20 Centim. Länge, in starke Säure getaucht und dann vorsichtig in verdünnte Säure gebracht wird, so dass allmählich auch der von der starken Säure nicht berührte Theil eintaucht, so zeigt sich auch dieser passiv. Dieser

Zustand ist allerdings wenig beständig. Eine kleine Bewegung des Stabes genügt, damit die Einwirkung lebhaft beginnt.

Diese Erscheinungen kann man durch die Annahme einer das Eisen umgebenden Gashülle erklären. Anfangs entwickeln sich Gasblasen, die, wenn sie sich nicht mehr in der Flüssigkeit lösen können, an dem Metall haften. Die durch Capillarität verursachte Cohäsion derselben wird aufgehoben, sobald das Metall innerhalb der Säure bewegt wird. Wenn die Concentration der Säure unterhalb der erwähnten Grenze liegt, so tritt die Erscheinung in Folge der Langsamkeit, mit welcher die Gasblasen sich lösen können, intermittirend auf. Bei dem Versuch, durch welchen nur ein Theil des Eisens passiv gemacht wird, bleibt die Gashülle anfangs auf diesen beschränkt. Bei weiterem Eintauchen in verdünnte Säure werden die Gasblasen von der schon vorhandenen Gashülle angezogen, die somit allmählich den ganzen Eisenstab umgeben kann.

Diese, früher schon ähnlich von MOUSSON (27) aufgestellte Gashüllentheorie wird von vielen bestritten, so von FARADAY (28), SCHÖNBEIN und BEETZ (29). Ebenso hat neuerdings RAMANN (30) die Passivität des Eisens der Bildung von Eisenoxyduloxyd zugeschrieben. Dieser Körper ist schwer löslich in concentrirter, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Dafür spricht auch, dass Eisendraht durch schwaches Erhitzen passiv wird; sowie durch galvanische Ströme, wenn das Eisen die positive Elektrode in sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten bildet; ferner durch chemische Umsetzungen, wobei Eisenoxyduloxyd auftritt, z. B. durch Einwirkung von Ferronitrat:

$$4Fe(NO_3)_2 + 8H_2O + 11Fe = 4NH_4(NO_3) + 5Fe_3O_4.$$

Auch andere oxydirende Körper, wie Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd wirken ähnlich (KEIR).

In allen Fällen wird der passive Zustand aufgehoben, wenn man das Eisen stark reibt, oder in reducirenden Gasen ausglüht, oder wenn man es in Berührung mit activem Eisen oder Zink bringt. WÖHLER hat passives Eisen auch in Meteoreisen aufgefunden.

Einwirkung des Wassers. Von kohlensäure- und luftfreiem Wasser wird Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, vorausgesetzt, dass kein Körper zugegen ist, der, wie z. B. Eisenoxyd, elektronegativer als Eisen ist.

In lufthaltigem Wasser oxydirt das Eisen sich zu Eisenhydroxyd. Dabei bilden sich durch Vereinigung des frei werdenden Wasserstoffs mit dem Luftstickstoff geringe Mengen Ammoniak, welches von dem Eisenhydroxyd absorbirt wird. Wenn bei starker Wasserschicht der Luftzutritt zum Eisen beschränkt wird, so bildet sich durch Einwirkung des Eisens auf das Eisenhydroxyd ein schwarzes Hydrat des Eisenoxyduloxyds [HALL (31), WÖHLER]. Die Gegenwart von Alkali verhindert die Entstehung des Rostes (s. oben). Es liegt dies nicht daran, dass die Kohlensäure der Luft vom Alkali absorbirt wird, denn das Eisen oxydirt sich im Wasser auch durch Luft, welcher die Kohlensäure entzogen worden ist. Auch die geringere Lösungsfähigkeit der Alkalilösungen für Sauerstoff kann die Ursache nicht sein, denn Kalkwasser, welches nahezu ebensoviel Sauerstoff löst wie reines Wasser, schützt das Eisen ebenfalls vor dem Rosten. Auch gewisse Verunreinigungen des Eisens haben Einfluss auf seine Oxydirbarkeit im Wasser; Schwefelgehalt beschleunigt die Oxydation, Phosphor scheint sie zu verzögern.

Das Wasser wird durch Eisen schon bei wenig erhöhter Temperatur zersetzt. Nach HALL (31) und GUIBOURT zersetzt fein gepulvertes Eisen das Wasser schon bei Siedetemperatur. Bei Rothgluth wird das Eisen von Wasserdampf unter Wasserstoffentwicklung zu magnetischem Oxyduloxyd oxydirt. Die Zersetzung des Wassers durch Eisen wird begrenzt durch die umgekehrte Reaction, nämlich die Reduction des erzeugten Oxydes durch den frei gewordenen Wasserstoff. Diese Verhältnisse sind von H. STE. CLAIRE-DEVILLE (33) näher erforscht worden.

Wird reines Eisen in Wasserstoffsuperoxydlösung getaucht, so entwickeln sich Gasblasen und es bilden sich kleine Flocken von Eisenhydroxyd [WELTZIEN (34)].

Wenn man einen Strom Ammoniakgas auf rothglühendes Eisen leitet, so wird dasselbe zersetzt und das Eisen wird brüchig. Nach STAHLSCHMIDT (35) hat sich dabei Stickstoffeisen Fe_4N gebildet. Chlorgas verwandelt darin erhitztes Eisen unter Lichtentwicklung in Chlorid, das dabei in glänzenden Blättchen sublimirt. Bei schwachem Chlorstrom sublimirt weisslichgelbes Eisenchlorür.

Atomgewicht. Die ersten Atomgewichtsbestimmungen von BERZELIUS führten zu der Zahl 339 (Sauerstoff = 100); spätere von ihm ausgeführte und veranlasste Versuche zu der Zahl 350 oder, auf Wasserstoff bezogen, 55·86. Die Versuche bestanden darin, dass Eisen auf verschiedene Weise in Oxyd übergeführt, oder dass Eisenoxyd im Wasserstoffstrome reducirt wurde. MAUMENÉ (36) (1846) fand durch Lösen des Metalls in Salpetersäure und Fällen mit Ammoniak 55·86, RIVOT (1850) durch Reduction des Oxyds 54·12, MAGNUS 54·25, DUMAS (1859) durch Bestimmung des Chlors im Eisenchlorür und Eisenchlorid 55·84 bezw. 56·18. Als wahrscheinlichstes Atomgewicht ist 55·88 anzunehmen. Das Eisen ist in seinen Verbindungen zwei- und vierwerthig.

Thermochemische Angaben. Die specifische Wärme des Eisens ist 0·112 bei 31° (KOPP), bezogen auf die des flüssigen Wassers als Einheit. Danach ist die Atomwärme 6·3. Nach BYSTRÖM ist die spec. Wärme bei 0° 0·111641, bei 50° 0·112359, bei 100° 0·113795. Die Verbrennungswärmen des Eisens zu Oxyduloxyd, die Bildungswärmen der Eisenhydroxyde sowie diejenigen einiger anderer Eisenverbindungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Namen	Componenten	Molec.-gewicht	Entwickelte Calorien	
			fest	gelöst
Eisenoxydulhydrat . . .	$Fe + O + H_2O$	90	+ 68·28	
Eisenoxydhydrat	$Fe_2 + O_3 + 3H_2O$	214	+191·13	
Eisenoxyduloxyd	$Fe_3 + O_4$	232	+269	
Eisenchlorür	$Fe + Cl_2$	127	+ 82·05	+ 99·95
Eisenchlorid	$Fe_2 + Cl_6$	323	+192·06	+255·42
Eisensulfid	$Fe + S$	88	+ 23·75	

Die Wärmemengen, welche bei der Verbindung des Eisens mit den Metalloiden entwickelt werden, sind grösser als die entsprechenden Bildungswärmen der Nickel-, Kobalt-, Blei-, Quecksilber-Verbindungen, geringer als die der Mangan- und Zink-Verbindungen.

Die folgende Tabelle giebt die Neutralisationswärmen des Eisenoxydulhydrats und Eisenoxydhydrats mit einigen Säuren an. Jedem Molekül Schwefelsäure oder dessen Aequivalent an andern Säuren entsprechen 400 Mol. Wasser als Lösungsmittel.

R	Schwefelsäure R, H_2SO_4, Aq	Salzsäure $R, 2HCl, Aq$	Salpetersäure $R, 2HNO_3, Aq$	Essigsäure $R, 2C_2H_4O_2, Aq$
$Fe(OH)_2$	24·92	21·39	—	19·8
$\frac{1}{3}Fe_2(OH)_6$	11·25	11·15	11·2	7·98

Die Neutralisationswärmen des Eisenoxyduls sind geringer, als die der Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie des Manganoxyduls, grösser als die der Oxyde des Nickels, Zinks und der übrigen Metalle. Die Salze des Eisenoxyds werden unter geringerer Wärmeentwicklung gebildet als die der Thonerde und des Chromoxyds.

Bildungswärmen und Lösungswärmen einiger Eisensalze sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Reaction	Wärmeentwicklung	Lösungswärme
$Fe, O_2, SO_2, 7H_2O$	+169·04	— 4·51
Fe, Cl_2	+ 82·05	+17·90
$Fe, Cl_2, 4H_2O$	+ 97·20	+ 2·75
Fe_2, Cl_6	+192·06	+63·36

Spectralanalyse. Das Linienspectrum, welches der zwischen Eisenelektroden übergehende Funken liefert, ist das complicirteste aller Elementen-Spectra. ANGSTRÖM (40) hat 450 Linien im sichtbaren Theil des Spectrums, MASCART, CORNU (41), LIVEING und DEWAR (42) haben an 100 im ultravioletten Theil des Spectrums gemessen. Die Eisenlinien gehören zu den ersten, deren Umkehrung im Sonnenspectrum aufgefunden wurde. Das Spectrum des Metalloxyds kann man durch Verflüchtigen des Eisenchlorids in Wasserstoff erhalten. Im Knallgas liefern Eisensalze neben dem Spectrum des Oxyds auch dasjenige des Metalls.

Metallurgische Darstellung des Eisens (43).

Während das reine Eisen wegen seiner Weichheit, Unschmelzbarkeit und geringen Festigkeit fast gar keine technische Anwendung findet, besitzen die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff so werthvolle Eigenschaften, dass sie den mannigfachsten Zwecken des Lebens dienen können. Diese Eigenschaften, sowie das massenhafte Vorkommen der Erze und die leichte Verhüttbarkeit derselben machen das Eisen zu dem wichtigsten aller Metalle.

Man pflegt wohl in den Gewerben drei Sorten Eisen nach deren Gehalt an Kohlenstoff zu unterscheiden: Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen, von denen das erste das kohlenstoffreichste, das letzte das kohlenstoffärmste ist.

Das Roheisen oder Gusseisen ist unstreckbar, lässt sich nicht schweissen, ist leichter schmelzbar, als die beiden andern Arten. Schmiedeeisen ist streckbar (hämmerbar), schweissbar, weich, sehr schwer schmelzbar. Stahl, die zwischen jenen beiden stehende Kohlungsstufe des Eisens, nimmt auch in Bezug auf Schmelzbarkeit den Platz zwischen denselben ein, ist streckbar und schweissbar, sehr fest, elastisch und lässt sich härten, indem er in glühendem Zustande rasch abgekühlt wird.

Diese Definitionen können indess nicht mit voller Schärfe gegeben werden. Sowohl in Bezug auf chemische Zusammensetzung, als auch in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften gehen die verschiedenen Eisenarten in einander über. Andererseits können solche Eisenarten, deren Zusammensetzung sehr ähnlich ist, in ihren physikalischen Eigenschaften weit von einander abweichen. Ferner ist zu bemerken, dass der Kohlenstoff nicht das einzige Element ist, welches die Eigenschaften des Eisens beeinflusst. Durch Einführung gewisser Mengen Silicium oder Mangan kann man die Menge Kohlenstoff verringern, ohne wesentlich verschiedene Resultate zu erreichen.

Hieraus geht hervor, dass die chemische Zusammensetzung nicht die geeignete Grundlage zur Classification der verschiedenen Arten von Eisen abgiebt. Auch mechanische Versuche über den Widerstand gegen Zug und Stoss führen zu keiner befriedigenden Eintheilung.

Da eine solche aber gewerblich von grosser Bedeutung ist, so hat ein internationales Comité angesehener Fachleute bei Gelegenheit der Weltausstellung zu Philadelphia in 1878 folgende Grundsätze festgestellt:

1. Alle schmiedbaren Eisenverbindungen von gewöhnlicher Zusammensetzung,

welche entweder aus teigigen Massen oder durch Packetirung oder auf irgend eine andere Weise, Schmelzung ausgenommen, hergestellt sind, und welche sich nicht merkbar härten und tempern lassen, und welche überhaupt denjenigen Stoffen gleichen, die jetzt als »Schmiedeeisen« *(wrought iron, fer doux)* bezeichnet werden, sollen Schweisseisen *(weld iron, fer soudé)* heissen.

2. Wenn so dargestellte Verbindungen sich aus irgend einer Ursache härten und tempern lassen und demjenigen Stoffe gleichen, welcher jetzt »Puddelstahl« *(puddled steel, acier puddlé)* genannt wird, so sollen dieselben als Schweissstahl *(weld steel, acier soudé)* bezeichnet werden.

3. Alle schmiedbaren Eisenverbindungen von gewöhnlicher Zusammensetzung, welche durch Giessen aus einem flüssigen Zustande erhalten worden sind und welche dadurch, dass man sie zur Rothgluth erhitzt und in Wasser abkühlt, sich nicht merklich härten, sollen Flusseisen *(ingot iron, fer fondu)* genannt werden.

4. Alle solche Eisenverbindungen, wie unter 3. beschrieben, welche aber aus irgend einer Ursache sich auf dem angegebenen Wege härten lassen, sollen heissen: Flussstahl *(ingot steel, acier fondu)*.

Danach kann man die technisch verwertheten Eisencarburete folgendermaassen gruppiren:

Roheisen

mit 2·3—5·1 % Kohlenstoff (bei den Ferromanganen bis 7 %). Verhältnissmässig leicht schmelzbar, aber nicht schmiedbar.

Weisses Roheisen.	Graues Roheisen.	Halbirtes Roheisen.
Der Kohlenstoffgehalt ist mit dem Eisen chemisch vereinigt (gebunden).	Der Kohlenstoffgehalt ist in Folge eines gleichzeitig anwesenden Siliciumgehaltes grösstentheils graphitisch ausgeschieden.	Der Kohlenstoffgehalt ist theils gebunden, theils graphitisch ausgeschieden.

Schmiedbares Eisen

mit weniger als 2·3 % Kohlenstoff. Dehnbar und schmiedbar, schwieriger als Roheisen schmelzbar.

Stahl, härtbar in Folge eines Kohlenstoffgehaltes von mehr als ca. 0·4—0·5 %.		Schmiedeeisen. nicht härtbar; Kohlenstoffgehalt geringer als 0·4—0·5 %.	
Schweissstahl.	Flussstahl.	Schweisseisen.	Flusseisen.
Im nicht flüssigen Zustande dargestellt (Herdfrischstahl, Puddelstahl u. a.).	Im flüssigen Zustande dargestellt (Bessemerstahl, Martinstahl u. a.).	Im nicht flüssigen Zustande dargestellt (Herdfrischeisen, Puddeleisen u. a.).	Im flüssigen Zustande dargestellt (Bessemereisen, Martineisen).

I. Roheisen.

Aus den Eisenerzen wird durch Reduction mit Kohle zunächst Roheisen gewonnen. Dabei nimmt das reducirte Eisen Kohlenstoff chemisch auf (»kohlt sich«), der bei höherer Temperatur theilweise graphitartig sich wieder ausscheidet. Danach unterscheidet man weisses und graues (graphithaltiges) Roheisen. Die fremden Beimengungen des Erzes werden durch Verschlackung entfernt. Dies geschieht vollständiger bei niedriger als bei höherer Temperatur; das graue Roheisen ist daher im Allgemeinen unreiner als das weisse. Ausser Kohlenstoff enthält das Roheisen meistens noch andere Elemente (8—11 %), besonders Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan, in geringerer Menge Arsen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Titan, Chrom, Wolfram und Vanadin.

Das graue Roheisen hat das Vol.-Gew. 7—7·4 und schmilzt bei 1500—1600°, wobei ein plötzlicher Uebergang aus dem starren in den dünnflüssigen Zustand

eintritt. Das weisse Roheisen ist härter als das graue, hat das Vol.-Gew. 7·5—7·6, schmilzt bei 1400—1500° und ist dann dickflüssiger als das vorige, und deshalb nicht so geeignet zum Guss wie dieses. Das halbirte Roheisen steht zwischen beiden; es dient hauptsächlich zum Maschinenguss.

Das an chemisch gebundenem Kohlenstoff reichste weisse Roheisen entspricht der Zusammensetzung Fe_4C und wird Spiegeleisen genannt. Häufig enthält es beträchtliche Mengen Mangan (bis 30%; sogen. Ferromangan). Dasselbe ist grossblättrig krystallinisch, hat Quarzhärte, schmilzt erst bei 1500—1600° und wird dabei dünnflüssig wie graues Roheisen. Es ist ein ausgezeichnetes Material zur Stahlfabrikation.

Lässt man weisses Roheisen bei starker Hitze schmelzen und langsam abkühlen, so verwandelt es sich in graues. Wird umgekehrt das graue Eisen geschmolzen und rasch abgekühlt, so kann sich kein Graphit ausscheiden und man erhält weisses Roheisen. Letztere Umwandlung nennt man das »Feinen« des Roheisens.

Die fremden Beimengungen haben auf die Brauchbarkeit des Roheisens zur Giesserei und zur Bereitung von Stahl und Schmiedeisen einen erheblichen Einfluss. Silicium (1·5 bis 3·8% im grauen, 0·09 bis 1% im weissen Eisen) befördert Graphitausscheidung, macht das Roheisen härter, aber vermindert dessen Festigkeit; wegen seiner hohen Verbrennungswärme ist es beim Bessemerprozess willkommen. Schwefel (etwa 0·5% im grauen, unter 0·08% im weissen Eisen) wirkt der Graphitbildung entgegen, verringert die Festigkeit, setzt den Schmelzpunkt herab, macht die Schmelze aber dickflüssig. Phosphor verringert bei einem 0·5% übersteigenden Gehalt die Festigkeit und Elasticität des Eisens bedeutend (macht kaltbrüchig), erhöht aber die Dünnflüssigkeit des grauen Roheisens. Mangan befördert die chemische Aufnahme von Kohlenstoff, trägt bei der Flussstahl- und Flusseisenbereitung zur Verschlackung von Schwefel und Silicium bei.

Zur Darstellung des Roheisens werden die zu reducirenden Erze nun zunächst aufbereitet, d. h. in Poch-, Walz- oder Mahlwerken zerkleinert und durch Sieben und Schlämmen von Gangart getrennt. Sodann folgt ein Röstprozess, der in Haufen oder Stadeln an der Luft oder meistens in besonderen Schachtöfen ausgeführt wird. Dadurch werden mehrere Wirkungen erzielt. Es findet eine Auflockerung des Materials statt, wodurch die Reduction erleichtert wird, flüchtige Bestandtheile, wie Kohlensäure und Wasser, deren Vergasung im Reductionsraume selbst viel Wärme verbrauchen würde, werden entfernt, Oxydul wird in das leichter reducirbare und weniger leicht mit Quarz verschlackbare Oxyd übergeführt, Schwefel und Arsen werden zum Theil ausgetrieben.

Die gerösteten Erze werden durch Poch- oder Walzwerke oder Brechmaschinen zu nuss- bis faustgrossen Stücken zerkleinert. Dann werden arme und reiche Erze so gemischt (gattirt), dass die Beschickung oder Möllerung, d. h. die mit den Zuschlägen versehene Erzmenge, 30 bis 50% Eisen enthält.

Als Zuschläge wählt man je nach der Natur des Erzes verschiedene Mengen von Kalkstein (auch gebranntem Kalk), Silicaten oder Quarz (auf 1 Thl. Erz 0·5 bis 2 Thle. Zuschläge), so dass sich ein Kalk-Thonerde-Silicat als Schlacke bilden kann, welches in der Ofentemperatur schmelzen kann. Solche Silicatschlacken haben z. B. folgende Zusammensetzung:

$$3(CaO, SiO_2) + Al_2O_3, 3SiO_2 \quad \text{oder} \quad 4(CaO, SiO_2) + Al_2O_3, 3SiO_2.$$

Die Erze werden mittelst Holzkohle, neuerdings meist Coks, in grossen Schachtöfen von 14—24, ja 36 Meter Höhe, den sogen. Hochöfen oder Hohöfen, reducirt. Die innere Gestalt derselben bilden zwei mit ihren Grundflächen auf einander gesetzte abgestumpfte Kegel. Die Construction dieser Oefen ist mannigfach variirt; eine häufig vorkommende zeigt beistehende Abbildung des rheinischen Cokshochofens (Fig. 105 u. 106). Der Ofenschacht *ABCD* ist 16¾ Meter hoch. Die obere kreisrunde Oeffnung *A*, die Gicht, hat einen Durchmesser von 3½ Meter. Der Ofen erweitert

sich von da bis zum Kohlensack *B* auf $5\frac{1}{3}$ Meter; zieht sich dann zusammen und endet mit dem oben $1\frac{1}{3}$ Meter weiten Gestell *CD*, welches mit drei Formen zum Einblasen des Windes versehen ist. An das Gestell schliesst sich der Herd an, wo das reducirte Eisen sich ansammelt. Der innere Theil des Ofens, der auf einem Ringe *a* und vier Säulen *v* ruhende Kernschacht *E* ist aus feuerfesten Steinen aufgeführt; derselbe wird von dem Mantel *G* aus gewöhnlichen Steinen, dem Rauhschacht, umgeben. Der Raum zwischen beiden ist mit schlechten Wärmeleitern (Asche) gefüllt und gewährt zugleich der Ausdehnung des Kernschachts beim Erhitzen genügenden Spielraum. In den Ecken des Rauhschachts befinden sich enge Canäle *c*, die bis zum Gichtplateau führen und andererseits mit der Feuerung *L* in Verbindung stehen. Diese Canäle dienen dem Zweck, den Ofen gut auszutrocknen, bevor er in Betrieb gesetzt wird. Der Herd besteht aus grossen feuerfesten Steinen und ist nach der Arbeitsöffnung hin durch den Wallstein oder Dammstein *g* begrenzt, der an der Vorderseite mit einer Eisenplatte (Wallsteinplatte) versehen ist; diese wird durch den Luftcanal *h* gekühlt; *f* ist der Rückstein, seitlich liegen die Backensteine oder das Futter. An der einen Seite des Wallsteins bleibt ein Schlitz mit einer Stichöffnung, die gewöhnlich geschlossen ist und nur geöffnet wird, wenn das geschmolzene Eisen aus dem Herd abgestochen werden soll. Die vordere Gestellwand endigt in einer gewissen Höhe über dem Herd in den Tümpelstein *n*, so dass zwischen diesem und dem Wallstein eine grössere Oeffnung bleibt, aus welcher die Schlacke über die Schlackentrift *M* abfliesst. Diese ist seitlich durch die gusseiserne Schlackenseite *F* be-

(Ch 105.)

(Ch. 106.)

grenzt. Ueber der Gicht befindet sich der eiserne Gichtmantel *N*, durch dessen Oeffnungen die Beschickung und das Brennmaterial eingetragen wird. In der Gicht ist ein oben anschliessender Blechcylinder *O*, der Gichtgasfang, eingehängt. Da hier die Beschickung den Gichtgasen Widerstand darbietet, so sammeln sich dieselben hinter dem Cylinder und werden durch die Canäle *p* und *p'* zu weiterer Verwendung abgeführt.

Neuerdings baut man die Hochöfen viel leichter, besonders ohne Rauhschacht, nur aus feuerfesten Steinen.

Die Chargen werden durch die Gichtöffnung des im Betrieb stehenden Ofens bis zu 1 Tonne abwechselnd mit 1 bis 2·5 Tonnen Brennstoff (Holzkohle, Coks, Anthracit) eingebracht. Die allmählich niedersinkenden Erze werden in der Vorwärmzone, etwa dem ersten Drittel des Ofeninnern, bei 150 bis 500° vorgewärmt und völlig ausgetrocknet, sodann in der Reductionszone, die bis zur Basis des oberen Kegels reicht, bei 500 bis 900° zu metallischem Eisen reducirt. Die reducirenden Stoffe sind Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Cyanverbindungen. Durch die Gebläseluft wird das Brennmaterial zu Kohlensäure verbrannt, welche aber weiter aufsteigend, mit dem glühenden Kohlenstoff in Berührung, Kohlenoxyd bildet. Das reducirte Eisen bildet eine poröse, kohlenstofffreie, fast unschmelzbare Masse, den Eisenschwamm. In der nun folgenden Kohlungszone, in dem Kohlensack, nimmt das Eisen bei 900 bis 1500° Kohlenstoff auf, hauptsächlich aus den Dämpfen der Alkalicyanide, wird dadurch schmelzbar und kommt in der Schmelzzone bei *C* zum Schmelzen (1500 bis 1700°). Dabei reducirt ein Theil seines Kohlenstoffs fremde Oxyde, wie Kalk, Phosphorsäure u. s. w., so dass das Eisen Aluminium, Mangan, Calcium, Phosphor und Silicium aufnimmt. Auch die Zuschläge kommen zum Schmelzen, die Schlacke umhüllt das Eisen und schützt es in der Verbrennungszone bei *D*, wo intensivste Weissgluth herrscht, vor der Verbrennung. Die aus den Düsen eintretende Luft verbrennt hier die Kohle zu Kohlensäure. Das geschmolzene Eisen sammelt sich im Herd an, wo eine Temperatur von etwa 1800° herrscht, so dass es flüssig bleibt. Es wird 2 bis 6 mal täglich abgestochen, während die Schlacke continuirlich über den Wallstein fliesst.

Wenn das Roheisen nicht direkt zu Giessereizwecken in bestimmte Formen geleitet wird, so fliesst es in Sandformen, in welchen es die Gestalt von Barren, sogen. Gänzen oder Masseln erhält, um so in den Schmiedeisen- und Stahlhütten verwendet zu werden.

Die Verbrennungsluft, der Wind, wird meistens durch ein Cylindergebläse und Windkessel in den Ofen getrieben. Seit 1828 arbeitet man nach dem Vorgang von J. B. NEILSON gewöhnlich mit auf 350 bis 700° erhitzter Gebläseluft. Dadurch werden nicht nur 20 bis 45 § Brennmaterial erspart, sondern es wird auch die Eisenproduction vermehrt. Der Wind wird in eisernen Röhrenapparaten oder in SIEMENS'schen Regeneratoren erhitzt, wobei zur Heizung meistens die Gichtgase des Ofens verwendet werden. Diese enthalten neben dem Stickstoff der Luft und Ammoniak gegen 40 § brennbare Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd, ferner Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und bisweilen kleine Mengen von Cyan. Der Stickstoff des Brennmaterials vereinigt sich bei der hohen Temperatur des Hochofens mit Kohlenstoff zu Cyan, das als Cyanwasserstoff und Cyanmetall auftritt. Nach BUNSEN und PLAYFAIR wurden in einem mit Steinkohlen betriebenen schottischen Hochofen täglich 112·5 Kgrm. Cyankalium gebildet. Mit vorhandenem Wasserdampf sich zersetzend, bilden die Cyanverbindungen kohlensaures Ammoniak, dessen Gewinnung aus den Gichtgasen vor deren Verbrennung gegenwärtig von grosser technischer Bedeutung ist.

Auch ein anderes Nebenprodukt des Hochofenbetriebs, die Schlacke, findet neuerdings durch Umwandlung in Schlackenwolle, die als schlechter Wärmeleiter benutzt wird, ferner in der Glas- und Cementfabrikation, sowie zur Herstellung von Schlackensteinen technische Verwendung.

II. Schmiedbares Eisen.

Vor Einführung der Hochöfen wurde, wie oben auf pag. 479 schon bemerkt wurde, ausschliesslich schmiedbares Eisen aus den Erzen hergestellt. Diese direkte Schmiedeisen-Gewinnung wurde in Deutschland Rennarbeit genannt. Reine und leicht reducirbare Eisenerze, wie Braun- und Spatheisenstein, wurden in niedrigen Gebläseherden (Luppen- oder Rennfeuern) in abwechselnden Schichten mit Holzkohlen niedergeschmolzen. Dabei wird ein grosser Theil der

Eisenoxyde verschlackt, ein anderer zu einem Eisenklumpen, Luppe genannt, reducirt, welcher ausgehoben, gehämmert, wiederholt ausgeglüht und zu Stabeisen ausgereckt wird. Dieses Verfahren, welches mit grosser Brennmaterial-Verschwendung und bedeutendem Eisenverlust verbunden ist, wird in Indien und auch in holzreichen Gegenden Europas noch ausgeführt. Die deutsche Luppenfrischerei oder das deutsche Feuer unterscheidet sich von dem catalonischen, navarresischen, biscayischen, italienischen Feuer nur durch unwesentliche Einzelheiten.

Um an Brennmaterial zu sparen und auch ärmere Erze, deren Eisen bei der Luppenfrischerei in zu grossem Maasse in die Schlacken geht, verarbeiten zu können, wurden die Herde allmählich in niedrige, 2—5 Meter hohe Schachtöfen verwandelt, welche Stück- oder Wolfsöfen heissen. In der Höhe des Gebläses oder der Form waren sie 0·8—1·5 Meter weit, an der Gicht etwas enger. Man liess in denselben die Erze in abwechselnden Schichten mit Holzkohlen niedergehen. Dabei wurde das Eisenoxyd nicht nur vollständiger reducirt, sondern erfuhr auch in Folge der höheren Temperatur eine Kohlung bis zu einem gewissen Grade, so dass stahlartige Eisenklumpen (Wolf*), Stück, Maass) erzielt wurden. Diese wurden in besonderen Feuern weiter verarbeitet.

Jetzt wird allgemein das leicht und billig darzustellende Roheisen durch Entziehung eines Theiles seines Kohlenstoffs in schmiedbares Eisen umgewandelt.

a) Schweisseisen.

1. Das älteste Verfahren zu dessen Darstellung ist das Herdfrischen. Man wendet dazu meist reines, weisses Roheisen, wenn möglich mit Mangangehalt an. Siliciumreiches und graues, graphitartiges Roheisen muss erst einem Vorbereitungsprozess, dem Feinen, unterworfen werden. In dem Feineisenfeuer wird das Roheisen in einem Herd aus feuerfesten Steinen, dessen Boden mit Quarzsand bedeckt ist, und dessen Wände gekühlt sind, in oxydirendem Feuer geschmolzen. Ein Theil des Eisens, das Silicium und die Oxyde bilden eine Silicatschlacke, deren Eisenoxyduloxyd den Kohlenstoff z. Th. zu Kohlenoxyd oxydirt. In Folge dessen entsteht aus dem grauen weisses Roheisen, welches dann weiter auf dem Frischherd verarbeitet wird.

Dieser zeigt einen aus Mauerwerk oder Eisenplatten (Frischzacken) hergestellten Herdkasten *a* (F. 107, 108, 109), der bei einer Roheisencharge von 75–150 Kg 0·63—1 Meter Länge und Breite und 0·157 bis 0·28 Meter Tiefe erhält. Der Düsenform gegenüber liegt der Gichtzacken *b*, zum Auflegen der Form dient der Formzacken *d*; an der Arbeitsseite befin-

(Ch. 107.)

(Ch. 108.)

(Ch. 109.)

*) Dass die Bezeichnungen »Wolf« und »Luppe« (von *lupus*) identisch sind, leuchtet ein. Auch andere Thiernamen zur Bezeichnung der Luppen sind von Alters her gebräuchlich, so im Deutschen »Gans«, im Französischen »*renard*« und »*saumon*«.

det sich der mit einem Abstichloch für die Schlacke versehene Schlackenzacken *c*, diesem gegenüber der Aschenzacken *a*. Die eiserne Sohle *k*, der Frischboden, wird von unten durch Luft oder Wasser gekühlt. *n* ist der Kohlenraum und *o* die Esse. Zunächst wird der Herd mit glühenden Kohlen gefüllt, dann wird durch den Ständer *m* und die mittelst Lederschlauchs mit diesem verbundenen Düsen kalte Luft eingepresst, worauf die Roheisengänze vom Gichtzacken *b* aus in dem Maasse in den Herd geschoben werden, wie sie vorn abschmelzen. Das niederfliessende Eisen kommt dabei mit dem oxydirenden Wind in Berührung. Ferner wird die beim Frischen erhaltene Garschlacke zugesetzt, deren Eisenoxyduloxyd besonders zur Oxydation des Kohlenstoffs beiträgt. Auch Hammerschlag, Kalk und andere Zuschläge werden zugesetzt. Dahin gehört das sogen SCHAFHÄUTL'sche Pulver, ein Gemenge von Braunstein, Kochsalz und Thon, welches Schwefel, Phosphor und Arsen theils oxydirt, theils in flüchtige Chloride umwandelt. Das Eisen wird je nach seiner Reinheit ein- bis dreimal aufgebrochen und wieder niedergeschmolzen. Man unterscheidet danach Einmalschmelzerei oder Schwalarbeit, Zweimalschmelzerei oder Wallonenschmiede, Dreimalschmelzerei oder deutsche Frische.

Die Luppe wird schliesslich durch verstärkte Hitze teigig flüssig gemacht, herausgehoben und unter dem Aufwerfhammer bearbeitet, durch welchen die Schlacke herausgequetscht und die Eisentheile zu Maasseln und weiter zu Stabeisen zusammengeschweisst und ausgeschmiedet werden.

(Ch. 110.)

(Ch. 111.)

(Ch. 112.)

Die Ausbeute an Schmiedeisen beträgt 80 bis 85 % des Roheisens.

2. Flammofenfrischen oder Puddeln. Dieses von HENRY CORT 1784 eingeführte Verfahren gestattet, da das Eisen dabei nicht in unmittelbare Berührung mit dem Brennstoff kommt, die Verwendung von Steinkohle.

Der Puddelofen (Fig. 110, 111, 112) besteht aus einem etwa 2 Meter langen Herd *h*, dessen eiserne Sohle durch die Oeffnungen *x* mit Luft gekühlt wird. Auf dieser befindet sich eine muldenförmige Schicht zähflüs-

siger Garschlacke. *r* ist der Rost für die Feuerung, *s* das Schürloch, *a* der Aschenfall; die Verbrennungsgase ziehen durch den Fuchs *f* in die Esse *e*.

Die Steinkohlenfeuerung wird besser durch Gasfeuernng unter Anwendung SIEMENS'scher Regeneratoren ersetzt.

Die Seitenwände des Herdes *bd* enthalten hohle Gusseisenkörper (Legeisen), in welchen zur Kühlung Luft oder Wasser circulirt. Ueber die Fuchsbrücke *d* können Schlacken in den Fuchs *f* und auf die sich anschliessende Schlackenplatte treten. *o* ist die Arbeitsöffnung, die durch einen Schieber mit Schauloch verschliessbar ist. Das Ofengemäuer ist mit Eisenplatten umkleidet. Das Roheisen wird, nachdem es gefeint worden ist, mit Garschlacke und Zuschlägen (Flussspath) eingeschmolzen und die geschmolzene Masse unter fortwährendem Luftzutritt mit einer Eisenstange durchgearbeitet (gepuddelt). Dadurch wird das Eisenoxyduloxyd in die Masse eingerührt und kann den Kohlenstoff verbrennen. Es tritt eine lebhafte Entwicklung von Kohlenoxyd ein, so dass in Folge des Aufwallens der grösste Theil Schlacke über die Fuchsbrücke fliesst. Die Masse wird allmählich dickflüssig, teigig und in Schmiedeisen verwandelt, welches zu Luppen von 30 bis 40 Kgrm. Gewicht zusammengeballt wird. Diese werden wie gewöhnlich verarbeitet.

Um die höchst beschwerliche Handarbeit des Rührers zu umgehen, hat man mechanische, durch Dampfkraft bewegte Puddelstangen construirt, und neuerdings den ganzen Herd beweglich gemacht (rotirender Puddelofen von DANKS).

3. Herdfrischstahl. Das Verfahren zur Herstellung desselben gleicht der des Herdfrischeisens; nur darf dem Roheisen nicht so viel Kohlenstoff entzogen werden, wie im letzteren Falle. Als Rohstoff dient ein manganhaltiges, weisses Roheisen. Die Stahlfeuer sind flacher und kleiner als die gewöhnlichen Frischherde. Man arbeitet mit mehr Schlacken, und das Eisen wird nicht vor und über, sondern unter dem nur schwachen Winde zur Gare gebracht.

4. Puddelstahl. Das Puddeln des Roheisens nur bis zur Stahlbildung gelang erst nach vielen misslungenen Versuchen. Das Roheisen muss dünnflüssig schmelzen, reich an Kohlenstoff und Mangan sein. Man verwendet deshalb Spiegeleisen, blumiges Weisseisen, auch gares Graueisen. Die Schlacken müssen möglichst dünnflüssig sein und nur schwach oxydirend wirken. In der dünnflüssigen Eisenmasse steigt die specifisch leichtere Schlacke rasch nach oben, ihr Eisenoxyduloxyd kann daher weniger oxydirend auf den Kohlenstoff des Eisens wirken, als bei dem dickflüssigeren Rohmaterial für das Puddeleisen.

5. Bessemerstahl und Bessemereisen. Das im Jahre 1856 von HENRY BESSEMER in Sheffield erfundene Verfahren der Stahldarstellung ist das technisch bei weitem wichtigste; es ist die Grundlage des grossartigen Aufschwungs, den die Stahlindustrie seit jener Zeit genommen hat. Dasselbe besteht darin, dass in geschmolzenes Roheisen, welches direkt aus dem Hochofen kommt, oder erst in Cupolöfen oder Flammöfen umgeschmolzen ist, Gebläseluft gepresst wird. Dabei wird ohne Anwendung von Brennmaterial*) durch Verbrennen von Silicium, Mangan und Eisen eine zur Unterhaltung des Prozesses hinreichend hohe Temperatur erzeugt; das entstandene Ferrosilicat nimmt Eisenoxyduloxyd auf, welches wie beim gewöhnlichen Frischprozess oxydirend auf den Kohlenstoff und andere fremde Beimengungen wirkt.

Das Bessemerverfahren wird nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, der schwedischen und der englischen.

Die erstere ist die ältere und wird hauptsächlich in Schweden ausgeübt; sie bewirkt eine partielle Entkohlung des Roheisens. Das englische Verfahren hat das schwedische in Amerika und Europa mit Ausnahme Schwedens völlig verdrängt; es ist ein Verfahren der »Rückkohlung«.

Bei der schwedischen Methode gelangt das flüssige Roheisen (aus Magneteisenstein und Holzkohlen gewonnen) direkt aus dem Hochofen oder nach vorherigem Abstechen in eine Gusspfanne in einen feststehenden Frischofen. Dieser ist unten von einem Windkasten um-

*) In der englischen Patentschrift BESSEMER's No. 356 v. 12. Febr. 1856 wird beansprucht »*the manufacture of malleable iron and steel without the application of any heat*«.

geben, aus welchem die Gebläseluft durch zahlreiche (etwa 20) Düsen seitlich in das Eisen gepresst wird, bis die Entkohlung so weit fortgeschritten ist, dass die Stahlbildung eingetreten ist. Der Flussstahl wird bei abgesperrtem Winde abgestochen. Diese Methode ist zwar billiger als die englische, allein es ist sehr schwierig, ein gleichmässiges Produkt zu erzielen, also die Entkohlung im rechten Moment zu unterbrechen.

Bei dem englischen Verfahren geht die Stahlbildung nicht in feststehenden, sondern in beweglichen Apparaten vor sich. Man schmilzt zunächst in einem Flammofen oder einem Schachtofen (Cupolofen) die Roheisencharge ein. Diese Oefen liegen zweckmässig so hoch über der Hüttensohle, dass das flüssige Eisen aus ihnen direkt in den Bessemerofen fliessen kann.

Der wesentliche Theil der letzteren ist der Convertor oder die Birne (Fig. 113 u. 114). Dieser Apparat ist aus zwei Theilen zusammengesetzt. Der untere, *M*, enthält die Düsen und Windkästen und ist ein beckenförmiges Gefäss aus Gusseisen, welches innen mit feuerfester Masse ausgeschlagen ist. Letztere besteht meistens aus einem feuerfesten Thon, z. B. mit Thon versetztem Ganister oder Dinasstein, einer quarzigen Masse, also aus einem sauren Silicat. Dieses Stück *M* wird durch hydraulische Pressung mittelst des Kolbens *C* an den unteren Rand der Retorte *A* gedrückt, welche mit der gleichen feuerfesten Masse ausgekleidet ist. Um einen festen Verschluss zu erzielen, sind die Eisenringe *a* und *b* angebracht, welche durch die Bolzen *c* unter Anwendung eines geeigneten Kittes fest an einander gepresst werden. Die Räder *k* sind nach allen Seiten beweglich und gestatten, den Retortenboden ohne Schwierigkeit zu verschieben. Das Windrohr *e* und der Ansatz *D* führen Gebläseluft in den Windkasten. Die Birne ist nur in zwei Zapfen aufgehängt, um welche sie mittelst des Zahnrades *H* oder einer gleichwerthigen Vorrichtung gedreht werden kann. Dieselbe fasst 5000 bis 8000 Kgrm. Roheisen, das man durch eine Rinne in den Hals der geneigten Birne fliessen lässt. Dann wird sie in die aufrechte Stellung gebracht, wobei automatisch der Windzulass geöffnet wird. Die Gebläseluft strömt aus der Windleitungsröhre *L* durch die Röhren *o* in den den Zapfen *d* umgebenden Raum und tritt durch *e* und *D* in den Windkasten *M*, aus welchem sie durch Düsen mit meist 49 oder 84 Oeffnungen in grosser Vertheilung in das Eisen gelangt. Die den Zapfen *d* umgebende Hülse *m* ruht auf dem Ständer *E* und ist mit der Röhre *o* gut schliessend verbunden.

100 50 0 1 2 3 Meter

(Ch. 113.)

(Ch. 114.)

Sobald nun der Wind unter starker Pressung in die aufgekippte Birne eingelassen wird, vollzieht sich die völlige Entkohlung in etwa 20 Minuten. In der ersten Periode, der Fein- oder Verschlackungsperiode, von 5 bis 6 Minuten Dauer, werden Silicium, Mangan und ein Theil Eisen oxydirt, wobei sich eine Ferro-Manganosilicat-Schlacke bildet. Besonders in Folge

der hohen Verbrennungswärme des Siliciums steigt die Temperatur so hoch (gegen 2900°), dass das Metall flüssig bleibt. Zugleich wird das Eisen gefeint, also der Graphit geht in gebundenen Kohlenstoff über. Wenn diese erste Periode beendigt ist, zeigt sich am Hals der Birne eine gespitzte, orangegelbe Flamme mit blauen Streifen und blauem Saum. In der nun folgenden Eruptions-, Koch- oder Stahlbildungsperiode, welche 6 bis 8 Minuten dauert, wird der Kohlenstoff des gefeinten Eisens durch das Eisenoxyduloxyd der Schlacke unter Aufwallen zu Kohlenoxyd verbrannt. Dabei werden Schlackenmassen und Eisentheilchen aus dem Hals geschleudert, die Anfangs hellblaue Kohlenoxyd-Flamme wird zu einer stark leuchtenden, stossweise flackernden Flamme, in der sich Funken und Sterne von verbrennendem Eisen zeigen. Dies Verbrennen des Eisens zeigt die dritte oder Frischperiode an, welche 5 bis 6 Minuten dauert. Die Flamme ist an den Rändern violett, grünlich und bläulich gefärbt. Wenn das lebhafte Funkensprühen aufhört und die Flamme erlischt, so ist Schmiedeisen gebildet und ein Theil des Eisens oxydirt. Man neigt nun bei abgestelltem Winde die Birne und lässt 5 bis 12% von in einem besonderen Ofen geschmolzenem Spiegeleisen oder Ferromangan einfliessen. Die Birne wird wieder aufgerichtet, man lässt zur Erzielung gehöriger Mischung einige Secunden lang Wind einwirken, dreht diesen dann ab, lässt zur Entweichung von Gasen ein paar Minuten ruhig stehen und giesst dann den Stahl aus in die Giesspfanne, wo sich an der Oberfläche die Schlacke ansammelt. Durch den Zusatz des Spiegeleisens (Ferromangans) wird dem entkohlten Eisen der zur Rückkohlung erforderliche Kohlenstoff geliefert, zugleich entzieht das leicht oxydirbare Mangan dem verbrannten Eisen den Sauerstoff.

Der Verlauf des Bessemerprozesses wird zweckmässig nach dem Vorgange ROSCOE's (44) spectralanalytisch beobachtet. Das Ende der Entkohlung wird dadurch angezeigt, dass gewisse dunkle Absorptionsstreifen verschwinden und ein ununterbrochenes Spectrum wieder erscheint. Nach dem Zusatz des Spiegeleisens (Ferromangans) beobachtet man das Verschwinden der Manganlinien; dann ist die Stahlbildung eingetreten.

Zum Bessemern nach diesem Verfahren ist ein graues, an Mangan und Silicium reiches Eisen, welches von Schwefel und Phosphor möglichst frei ist, erforderlich. Mangan und Graphit, welcher erst in chemisch gebundenem Zustand übergeführt wird, verzögern den allzu raschen Verlauf des Prozesses, Schwefel und Phosphor dagegen werden nicht völlig, bezw. garnicht ausgeschieden. Abgesehen davon, dass der Prozess so schnell sich vollzieht, hat dies seinen Grund darin, dass die durch Verschlackung gebildete Phosphorsäure durch die Kieselsäure der sauren Silicatschlacke in Freiheit gesetzt wird. Diese wird dann durch Kohlenstoff zu Phosphor reducirt, welcher sich wiederum mit dem Eisen verbindet. Der Bessemerprozess war daher nur in beschränkter Weise, nur mit phosphorfreiem Eisen, auszuführen. In Anbetracht nun, dass die meisten und billigsten Eisenerze ein phosphorhaltiges Roheisen liefern, ist es eine Erfindung von grösster Tragweite, auch aus diesen phosphorfreien Stahl herzustellen. Dies gelang im Jahre 1879 S. G. THOMAS und P. C. GILCHRIST, welche — wie schon vor ihnen GRUNER, C. W. SIEMENS u. A. — erkannten, dass im Convertor die Entphosphorung nicht eintreten kann, so lange eine saure Schlacke vorhanden ist. Sie richteten ihre Bemühungen auf die Herstellung einer basischen Schlacke. Dazu war es natürlich erforderlich, die saure Ganisterausfütterung der Birne durch ein basisches Futter zu ersetzen. Dies ist gelungen. Die zur Ausfütterung dienenden Ziegel werden hergestellt durch starkes Brennen von Dolomit oder Magnesit, der geringe Mengen von Kieselsäure oder Thon enthält oder damit vermischt wird. Diese Zusätze bilden beim Brennen Silicate, die wie ein Skelett die Masse zusammenhalten. Es ist also umgekehrt, wie bei den Dinassteinen, die fast ganz aus Kieselsäure bestehen und nur ein wenig Kalk zugesetzt erhalten, damit sich ein Kalksilicat-Skelett bilden kann, welches den Zusammenhalt des Steines sichert. Die in dem Hörder Eisenwerk angewendeten basischen Ziegel enthalten etwa 54·2% CaO, 34·6% MgO, 6·5% SiO_2, 4·7% ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$). Als Zuschlag dient gebrannter Kalk. Es hat sich herausgestellt, dass der Phosphorgehalt des Eisens im Stande ist, einen Theil des als Brennstoff für den Bessemerprozess nothwendigen Siliciums zu ersetzen. Man kann also ein billiges siliciumarmes Roheisen verwenden, wenn dasselbe phosphorreich ist. Der Phosphor wird erst am Schlusse des Prozesses, nachdem der grösste Theil des Kohlenstoffs verbrannt ist, oxydirt. Die bei dem THOMAS-GILCHRIST-Verfahren abfallenden Schlacken enthalten den Phosphor in Gestalt von Phosphorsäure in einer Menge von 15 bis 20%. Dieselbe kann ohne grosse Schwierigkeit

daraus gewonnen und in einen werthvollen Düngstoff verwandelt werden, so dass dies Verfahren für die Landwirthschaft von grosser Wichtigkeit geworden ist, ja, neuerdings sucht man bei Verarbeitung sehr phosphorreichen Eisens (Ferrophosphor) die Gewinnung von Alkaliphosphaten zur Hauptsache zu machen, während der Stahl das Nebenprodukt bildet.

6. Martinstahl, SIEMENS-MARTIN-Stahl. Diese Art Flussstahl erhält man durch Verschmelzen von Roheisen und Schmiedeisen oder Eisenerzen. Dieses, schon im Jahre 1722 von RÉAUMUR angedeutete Verfahren wurde 1858 von UCHATIUS praktisch ausgeführt, im Grossen und erfolgreich aber erst 1864 von E. und P. MARTIN in Sireuil und erlangte die genügende Sicherheit, nachdem SIEMENS'sche Regeneratoröfen dazu benutzt wurden.

Der SIEMENS-MARTIN-Ofen hat folgende Einrichtung (Fig. 115 u. 116): *A* ist ein Sandherd, 4 bis 5 Meter lang, 2 bis 3 Meter breit, mit den Arbeitsöffnungen *a*. Unter dem Herde befinden

(Ch. 115.)

sich die Regeneratoren *L* und *L'* zum Erhitzen der Luft, *G* und *G'* zum Erhitzen von Generatorgasen. Wenn in Folge geeigneter Ventilstellung das Regeneratorpaar *L G* von den Verbrennungsgasen durchzogen und erhitzt worden ist, so wird die Ventilstellung geändert, so dass jetzt Verbrennungsluft durch *L*, Generatorgase durch *G* strömen, während das Regeneratorpaar *L' G'* von den Verbrennungsgasen geheizt wird. Die erhitzte Luft tritt durch die Canäle *l*, die erhitzten Gase durch die Canäle *g* über den Herd, wo durch die Verbrennung eine sehr hohe Temperatur erzeugt wird. Die Verbrennungsprodukte ziehen durch *l'* und *g'* in die zu erhitzenden Regeneratoren *L'* und *G'*. Der flüssige Stahl wird in die Giesspfanne *c* abgestochen. Diese ruht auf einem Schienenwagen, der über die Giessgrube *k* gefahren wird und hier durch Aufziehen des Stopfens *d* seinen Inhalt in die Form *b* fliessen lässt.

(Ch. 116.)

Man schmilzt das vorgewärmte Roheisen (200 bis 1200 Kgrm.), rührt die Masse durch, zieht Schlacke, setzt glühende Stahlabfälle, dann Portionen von 50 bis 200 Kgrm. Schmiedeisen unter jedesmaligem Umrühren und Schlackentziehen bei oxydirender Flamme zu, bis der richtige Entkohlungsgrad erreicht ist, worauf noch 5 bis 10 § Spiegeleisen zugesetzt werden. Dann wird der Stahl abgestochen. Ausser Stahlabfällen und Schmiedeisen setzt man auch Rotheisenstein zu. Durch Verwendung eines basischen Futters im Herde kann man auch hier eine Entphosphorung bewirken.

Der Uchatiusstahl wird durch Zusammenschmelzen von granulirtem, aus Magneteisenerz erhaltenem Roheisen und Eisenerz und Braunstein in Graphittiegeln dargestellt.

In ähnlicher Weise, wie das Puddeln in rotirenden Oefen ausgeführt wird, wendet man auch zur Darstellung von Martinstahl Drehöfen an. Besonders der PERNOT'sche Ofen mit rotirendem Tellerherde liefert gute Resultate. Der tellerförmige Herd ruht auf einem Wagen, so dass er zum Zweck der Reinigung und Erneuerung des Futters aus dem Ofen herausgefahren werden kann. Der Herd ist etwas geneigt und um eine Achse drehbar. Man erhitzt durch Gasfeuerung und lässt, nachdem der Stahl geschmolzen ist, den Herd etwa drei Umdrehungen in der Minute machen.

7. Cementstahl oder Kohlenstahl. Dieser Schweisstahl wird durch Glühen von Schmiedeeisen mit möglichst stickstoffhaltiger Kohle bei Luftabschluss erhalten. Da hierbei keine Schmelzung stattfindet und Verunreinigungen nicht durch Verschlackung entfernt werden können, so kann man nur reines Schmiedeeisen (schwedisches von Dannemora) verwenden. Bei der Darstellung von kohlenstoffarmem Schmiedeeisen durch Herdfrischen oder Puddeln werden Silicium, Phosphor und Mangan vollständiger abgeschieden, als wenn man durch dieselben Prozesse die Oxydation nur bis zur Stahlbildung fortführt. Deshalb ist Cementstahl immer reiner als Herdfrischstahl oder Puddelstahl aus demselben Roheisen; allerdings auch kostspieliger.

Die Eisenstäbe werden in luftdicht verschliessbaren, thönernen Kästen von 3 bis 5 Meter Länge und 0·6 bis 0·8 Meter Breite und Höhe in Holzkohle oder Cementirpulver (kalireiche Buchenholzkohle, vermischt mit Soda, Potasche, stickstoffhaltiger Kohle) schichtenweise eingebettet, und in einem Ofen, der gewöhnlich 2 Kästen enthält, 8—10 Tage auf Kirschrothgluth erhitzt, worauf ganz allmählich die Abkühlung erfolgt. Je nach Verwendung des Stahls dauert die Kohlung kürzere oder längere Zeit, von 7 bis zu 10 Tagen.

Der Vorgang der Cementirung wird verschieden erklärt. Nach einer Annahme wird Kohlenstoff von aussen nach innen theils direkt, theils aus Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen aufgenommen. Wie GRAHAM gezeigt hat (45), vermag glühendes Eisen 6—8 Raumtheile Kohlenoxyd zu absorbiren. Wahrscheinlicher ist es indessen, dass hauptsächlich die Kohlung durch Cyankaliumdämpfe bewirkt wird. Das Cementirpulver verliert seine Wirkung, wenn es nach längerem Gebrauch sein Alkali verloren hat. Auch ist es seit lange bekannt, dass schmiedeeiserne Gegenstände durch Glühen in Kästen mit Blutlaugensalz, Leder u. dergl. eine Stahloberfläche erhalten.

Bei der Kohlung wird die äussere Schicht des Eisens porös. Dadurch ist es möglich, dass Kohlenstoff bis in das Innere der Eisenstäbe eindringen kann. Die erhaltenen Stahlstäbe sind spröde, brüchig und in Folge des Entweichens von Stickstoff aus dem Cyankali mit kleinen Blasen bedeckt (Blasenstahl), und die äusseren Schichten enthalten mehr Kohlenstoff als die inneren. Um daher ein gleichmässiges Produkt zu erzielen, muss der Stahl raffinirt werden.

8. Ein Kohlungsstahl ist auch der ostindische Damast- oder Wootzstahl. Derselbe wird dadurch hergestellt, dass man reinen Magneteisenstein in niedrigen Oefen auf schwach gekohltes Eisen verarbeitet, Stäbe daraus schmiedet, diese in Stäbchen zerschneidet und letztere mit Holz von *Cassia auriculata* und Blättern von *Asclepias gigantea* oder *Convolvulus longifolius* zusammenschmilzt. Durch Verkohlung der Pflanzentheile tritt eine ungleichmässige Stahlbildung ein. Man erhält ein Gemisch von kohlenstoffärmerem und kohlenstoffreicherem Eisen, welches wiederholt ausgeschmiedet wird. Beim Aetzen der aus diesem Material hergestellten Gegenstände, die sich durch besonders hohe Elasticität auszeichnen, wird das kohlenstoffreichere Eisen von der Säure weniger stark angegriffen, und es entstehen die wellenförmigen Figuren, die für die Damascener Säbelklingen charakteristisch sind.

Unechten Damast erhält man durch Zusammenschweissen von Eisendraht und Stahldraht

auch unter Zusatz von Kohle, Wolfram, Nickel, Mangan unter wiederholtem Drehen und Ausrecken.

9. Raffination des Rohstahls. Um dem Rohstahl völlige Homogenität zu ertheilen, wird er entweder durch Gärben oder durch Umschmelzen raffinirt.

Gärbstahl wird hergestellt, indem Rohstahlstäbchen zu einem Barren zusammengeschweisst und ausgereckt werden, worauf die Stahlstange wieder zerbrochen und das Verfahren mehrmals wiederholt wird.

Gussstahl, der homogenste und festeste Stahl, wird durch Umschmelzen des Rohstahls in Tiegeln und Ausgiessen der Masse in Formen, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, hergestellt. Wenn nicht gleich Gebrauchsgegenstände gegossen werden (Stahlfaçonguss), so werden die Stahlblöcke noch einem Verdichtungs- und Formgebungsprozess durch Glühen und Hämmern unterworfen. Zum Schmelzen dienen feuerfeste Tiegel, die 10 bis 40 Kgrm. fassen und entweder in Tiegelschachtöfen mit Coksfeuerung oder in Herdflammöfen mit Gasfeuerung erhitzt werden. Beim Schmelzen wird ein Theil Eisen oxydirt, das Eisenoxyd verbindet sich mit Kieselsäure des Tiegels zu einer Schlacke, welche dann oxydirend auf den Kohlenstoff des Stahls wirkt, wodurch ein Aufwallen durch das entweichende Kohlenoxyd eintritt. Bei Anwendung von Graphittiegeln soll der Graphit keine Einwirkung auf den Stahl ausüben.

Tiegelgussstahl durch Zusammenschmelzen von reinem Schmiedeeisen und Spiegeleisen herzustellen, ist zuerst von KRUPP im Grossen ausgeführt worden. Dies Verfahren hat jetzt eine weite Verbreitung gefunden.

Der Flussstahl enthält nach dem Erstarren Blasenräume, die mit Gasen gefüllt sind. Diese poröse Beschaffenheit kann für manche Verwendungen, z. B. bei der Fabrikation von Gussstahlkanonen, sehr verhängnissvoll werden. Ueber die Natur dieser Gaseinschlüsse hat G. F. MÜLLER (46) ausgezeichnete Untersuchungen ausgeführt. Nach ihm wird in der Bessemerbirne Wasserdampf zerlegt; der frei werdende Wasserstoff wird von dem flüssigen Eisen gelöst und nimmt beim Erstarren wieder Gasform an. In der That bestehen die Gassecretionen hauptsächlich aus diesem Gase (etwa 85 % H, 15 % N). Ein Zusatz von Ferrosilicium erhöht wesentlich die Dichtigkeit des Gusses. Dies erklärt MÜLLER durch die Annahme, dass ein Siliciumgehalt die Löslichkeit des Wasserstoffs im Stahle vermehre. Auf Zusatz von Spiegeleisen beim Bessemern, wodurch dichte Güsse erhalten werden, soll das dabei sich bildende Kohlenoxyd den Wasserstoff mit fortreissen. POURCEL (47) u. A. sehen die Blasenbilder im Kohlenoxyd, welches durch Einwirkung gelösten Eisenoxyds auf den Kohlenstoff des Eisens entstanden sei; ein Siliciumzusatz soll die Bildung von Kohlenoxyd durch Entstehen eines Silicats verhindern. Freilich wird Kohlenoxyd in den Gaseinschlüssen nicht gefunden, allein dies kann durch später beim Erstarren frei werdenden Wasserstoff verdrängt worden sein [A. SCHMIDT (48)].

Wie dem auch sein mag, man sucht die Dichtigkeit des Gusses durch Ausübung eines starken Druckes während des Erstarrens zu erhöhen. Zu diesem Zweck wird nach C. W. SIEMENS (49) Wasserdampf in die hermetisch verschliessbare Gussform eingeführt. KRUPP (50) wendet ein noch energischeres Mittel an, indem er die nach dem Giessen sofort zu verschliessende Gussform mit einem Behälter in Verbindung setzt, welcher flüssige Kohlensäure enthält. Das Kohlensäuregas gelangt in den oberen Theil der Giessform und drückt auf das Metall, welches durch Umgebung mit einem schlechten Wärmeleiter längere Zeit in flüssigem Zustande erhalten wird.

Härten des Stahls *(tremper, hardening)*. Wenn glühender Stahl rasch abgekühlt wird, so wird er gehärtet. Dabei ist der Härtegrad um so grösser, je höher der Stahl erhitzt war und je kälter und ein je besserer Wärmeleiter die Ablöschflüssigkeit ist. Als Härteflüssigkeiten dienen Salzlösungen (gute Wärmeleiter), Wasser, ferner Oel, Talg, Wachs (schlechte Wärmeleiter). Das Härten war schon den Alten bekannt, wie u. a. aus der Odyssee (IX. Ges., v. 397) hervorgeht. PLINIUS sagt: »Zartere Eisengeräthe werden in Oel abgelöscht, denn durch Wasser bekommen sie eine solche Härte, dass sie leicht zerbrechen.«

Da man durch das Ablöschen den gewünschten Härtegrad nicht sicher erreichen kann, so giebt man dem Stahl zunächst eine grössere Härte als die verlangte und erweicht dann wieder durch Anlassen *(recuire, tempering)* oder Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur, worauf man rasch abkühlt. Beim Erhitzen überzieht sich der Stahl mit den Anlauffarben, durch welche man die gewünschte Temperatur erkennen kann.

220° blassgelb, für chirurgische Instrumente,
230° strohgelb, für Rasirmesser, Federmesser, Grabstichel,
255° braun, für Scheren, Meissel,
265° purpurfleckig, für Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser,
277° purpurn, für Tischmesser,
288° hellblau, für Säbelklingen, Uhrfedern,
293° dunkelblau, für feine Sägen, Bohrer, Dolche,
316° schwarzblau, für Hand- und Stichsägen.

Eisenlegirungen.

Von praktischer Bedeutung sind die Legirungen des Eisens mit Zink und Zinn, insofern auf ihrer Bildung das Verzinken und Verzinnen des Eisens beruht. Legirungen mit Mangan und Wolfram ertheilen dem Stahl eine vortreffliche Beschaffenheit.

Wasserstoffeisen. Ein Eisenhydrür, dessen Zusammensetzung quantitativ nicht festgestellt ist, haben WANKLYN und CARIUS (52) durch Einwirkung von Eisenjodür auf Zinkäthyl bei Gegenwart von Aether erhalten. Es bildet sich neben Zinkjodid ein Gasgemenge, welches Aethylen, Aethan, Butan und Wasserstoff enthält. Der Rückstand nach dem Waschen mit Aether ist ein metallisches Pulver, das schon durch Wasser zersetzt wird, indem Wasserstoff frei wird und ein Gemisch von Eisen und Eisenoxydul zurückbleibt. Auch beim Erhitzen des Körpers entwickelt sich Wasserstoff. Vielleicht bildet derselbe sich nach der Gleichung:

$$FeJ_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + 2C_2H_4 + FeH_2.$$

Das elektrolytisch abgeschiedene Eisen enthält Wasserstoff eingeschlossen. Das Volumen des im Vacuum freigewordenen Wasserstoffes beträgt das 250fache des Eisens. Dies würde zu der Formel $Fe_{13}H$ führen, wenn man eine Verbindung annehmen wollte. Aber es handelt sich wohl nur um sogen. occludirten Wasserstoff. Uebrigens hat man in den aus elektrolytischem Eisen entwickelten Gase ausser Wasserstoff auch Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff gefunden [LENZ (53)].

Aluminium-Eisen. Durch Zusammenschmelzen beider Metalle in verschiedenen Verhältnissen hat man verschiedene Legirungen erhalten. CRACE CALVERT und JOHNSON haben die Legirungen $AlFe_4$ dargestellt, indem sie Eisen (5 Aeq.) mit Aluminiumchlorid (1 Aeq.) zusammenschmolzen. Ein Zusatz von 1 Aeq. Kalk soll dem Aluminiumchlorid das Chlor entziehen. Nach Erhitzen auf Weissgluth erhielten sie einen Regulus, der aus 12% Aluminium und 88% Eisen bestand, also annähernd der obigen Formel entsprach (54). Die Legirung ist sehr hart und rostet an feuchter Luft. In dem geschmolzenen Chlorcalcium wurden noch silberweisse, sehr harte Körner gefunden, die an feuchter Luft nicht rosten und welche die Zusammensetzung Al_2Fe_3 haben sollen. Eine der Formel Al_2Fe annähernd entsprechende Legirung erhielt WÖHLER (55) durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Aluminium mit 5 Thln. Eisenchlorür unter einer Decke von Chlorkalium-Chlornatrium und Behandlung des entstandenen Regulus mit sehr verdünnter Salzsäure. Die eisenfarbigen sechsseitigen Prismen werden durch Säuren und Alkalien zersetzt.

Antimon-Eisen. Durch Zusammenschmelzen von 70 Thln. Antimon und 30 Thln. Eisenfeile erhält man die als REAUMUR's Legirung bekannte schwarze Masse, welche so hart ist, dass sie beim Feilen Funken sprüht.

Barium-Eisen. LAMPADIUS hat eine solche Legirung durch Erhitzen von 4 Thln. Eisen mit 4 Thln. Baryt und 1 Thl. Kohlepulver bei Weissgluth er-

halten; CLARKE durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Thln. Barium und 1 Thl. Eisen. Diese Legirungen sind sehr oxydirbar und werden schon durch Wasser zersetzt.

Beryllium-Eisen wird durch Erhitzen von Beryllerde, Eisen und Kalium bei Weissgluth erhalten; auch wenn der Strom einer starken Batterie zwischen Eisenelektroden durch feuchte Beryllerde in einer Wasserstoffatmosphäre passirt.

Blei und Eisen verbinden sich nur schwierig. Beim Zusammenschmelzen mischen die Metalle sich nicht. Nach SONNENSCHEIN bilden sich zuweilen gelbe Krystalle einer Blei-Eisen-Legirung in Hochöfen (59). Die Zusammensetzung dieser in Würfeln oder feinen Nadeln auftretenden Krystalle ist Pb_2Fe, ihr spec. Gew. 10·56. Nach KARSTEN erhält man eine Blei-Eisen-Legirung, wenn man Eisen mit Bleiglätte und Kohle zusammenschmilzt. BIEWEND (57) hat durch Reduction einer eisen- und bleihaltigen Schlacke in einem Kohletiegel eine harte, glänzende und magnetische Legirung dargestellt, welche 95·76 % Eisen und 3·24 % Blei enthielt.

Chrom-Eisen. Eine solche Legirung mit 2·3 % Chrom ist von KERN (58) dargestellt worden.

Legirungen des Eisens mit den übrigen Metallen s. bei letzteren.

Eisenoxyde.

1. Eisenoxydul, Eisenmonooxyd, Ferrooxyd, FeO. Dasselbe wird in wasserfreiem Zustand erhalten, wenn man Wasserstoff bei 300° über Eisensesquioxyd leitet [WACKENRODER und STROMEYER (59)]. Nach LIEBIG erhält man dasselbe, mit etwas Eisen vermengt, wenn man Ferrooxalat bei Abschluss von Luft erhitzt. Das so auf trockenem Wege erhaltene Eisenoxydul (60) ist pyrophorisch, es oxydirt sich unter Erglühen an der Luft, verliert aber nach SIEWERT (61) diese Eigenschaft, wenn man es nach dem Erkalten 12 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre liegen lässt. Wenn man Ferrooxalat in kochende Kalilauge einträgt, so erhält man nach BÖTTGER das Oxydul als schwarzes Pulver, das beim Auswaschen an der Luft etwas Sauerstoff absorbirt (62).

Eisenoxydulhydrat, Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, wird aus Ferrosalzlösungen durch Alkali bei Luftabschluss gefällt. Es bildet weisse Flocken, die sich bei Luftzutritt äusserst leicht oxydiren. Man muss deshalb das Auswaschen unter besondern Vorsichtsmaasregeln ausführen. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit wird durch einen Heber abgezogen, wobei nur entsauerstoffte Luft in das Gefäss treten darf. Man wäscht mit ausgekochtem Wasser, schliesslich mit Aether aus. Dies geschieht in einer Retorte, die mit einer über 760 Millim. langen abwärts gerichteten und unter Quecksilber mündenden Röhre verbunden ist. Wenn der Aether zum Sieden erhitzt wird, so treiben seine Dämpfe alle in der Retorte befindliche Luft durch das Quecksilber. Sobald dies geschehen ist, leitet man einen Strom Wasserstoffgas in die Retorte und trocknet völlig. Kohlensäuregas kann den Wasserstoff nicht ersetzen, da dasselbe unter Erhitzung stark absorbirt sind [SCHMIDT (63)]. Das Ferrohydroxyd ist eine pulverige, hellgrüne Masse. GMELIN schreibt die grüne Färbung einer oberflächlichen Oxydation zu. An der Luft erhitzt sich das Hydroxydul oft bis zum Erglühen und bildet Sesquioxyd. Es ist eine starke Base, welche Ammoniaksalze beim Erwärmen zersetzt. Nach BINEAU (64) löst es sich in 150000 Thln. Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen adstringirenden Geschmack der Ferrosalze zeigt. Wenn feuchtes Hydroxydul der Luft aus-

gesetzt wird, so wechselt es rasch die Farbe, durch grün nach gelbbraun, indem es zu Hydroxyd wird. Das aus den Salzen gefällte Hydroxydul ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, das mit Leichtigkeit die edeln Metalle aus ihren Salzlösungen reducirt, Indigblau in Indigweiss umwandelt u. s. w.

2. Eisenoxyduloxyd, Ferroferrioxyd, magnetisches Eisenoxyd, Fe_3O_4. Man kann die Zusammensetzung auch durch $FeO \cdot Fe_2O_3$ ausdrücken. Dies Oxyd kommt in der Natur in grossen Massen als Magneteisenstein oder Magnetit vor (s. pag. 480). Auch in Meteorsteinen findet man dasselbe.

Es bildet sich durch Verbrennung des Eisens bei Gegenwart eines Ueberschusses von Sauerstoff. Wenn man Eisen an der Luft glüht, so überzieht es sich mit einer Oxydschicht, dem sogen. Hammerschlag, welche ein Gemisch oder eine Verbindung von Oxydul und Oxyd in verschiedenen Verhältnissen ist. Die innere, poröse, schwarzgraue und magnetische Schicht entspricht der Zusammensetzung $6FeO + Fe_2O_3$; die äussere Schicht enthält mehr Eisenoxyd, sie ist magnetischer als die obere, und die Farbe zieht ins Röthliche [MOSANDER (65)].

Ferroferrioxyd entsteht ferner, wenn man Wasserdampf oder Kohlensäure über glühendes Eisen leitet; umgekehrt werden die Eisenoxyde bei Rothgluth durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd zu Metall reducirt. SIDOT hat durch andauernde Einwirkung der Weissgluth auf Eisenoxyd das Oxyduloxyd in oktaedrischen Krystallen erhalten (66).

Nach MOISSAN (70) hat das Oxyd Fe_3O_4, welches man durch Reduction des Sesquioxyds bei 500° erhält, andere Eigenschaften wie das bei hoher Temperatur dargestellte. Dasselbe Oxyduloxyd wird gebildet durch Erhitzen von reducirtem Eisen oder Eisenoxyd in einer Atmosphäre von mit Wasserdampf gesättigtem Wasserstoff bei dunkler Rothgluth, auch durch gelindes Glühen von Eisenoxydulcarbonat für sich oder im Kohlensäurestrome, ferner durch Erhitzen von reducirtem Eisen im Kohlensäurestrom auf 440°. Dieses Oxyduloxyd hat das Vol.-Gew. 4·86, das bei höherer Temperatur dargestellte 5·18; es wird leicht von conc. Salpetersäure angegriffen. Auf dem Platinblech erhitzt, verwandelt es sich leicht in Sesquioxyd, das bei 1500° dargestellte gagegen nicht. Beim Erhitzen in Stickstoff auf Weissgluth verwandelt es sich in die gewöhnliche Varietät.

Durch Erhitzen des magnetischen Oxyds mit Schwefel bildet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure Eisenoxydul. Behandelt man das Eisenoxyduloxyd mit wenig und verdünnter Salzsäure, so entsteht eine Lösung von Eisenchlorür und das Eisenoxyd bleibt zurück [BERZELIUS (67)]. In mehr Salzsäure löst es sich schwierig, und die Lösung enthält Ferro- und Ferrisalz.

Eisenoxyduloxydhydrat. Aus der eben erwähnten Lösung oder aus einer Lösung gleicher Aequivalente eines Ferro- und eines Ferrisalzes wird durch Alkali ein sammtschwarzer Niederschlag gefällt, welcher zu einer schwarzbraunen, spröden Masse austrocknet, gegen 7 % Wasser enthält und magnetisch ist [LIEBIG und WÖHLER (68)]. Nach LEFORT hat der Niederschlag, welchen man durch Eingiessen einer Lösung gleicher Moleküle Ferro- und Ferrisulfat in siedender Kalilauge enthält, die Zusammensetzung $2(FeO + Fe_2O_3)3H_2O$ (69). Mit einer Lösung aus 6 Mol. Ferrosulfat und 1 Mol. Ferrisulfat erhält man ein Hydrat $6FeO + Fe_2O_3 + 4H_2O$, welches dem Hammerschlagoxyd entspricht. Das erste Hydrat giebt mit Säuren wirkliche Salze, das andere giebt Gemische von Ferrosalzen und Ferrisalzen.

Der Eisenmohr oder *Aethiops mineralis* der früheren Pharmakopöen war wesentlich Eisenoxyduloxyd. Nach LEMERY liess man Eisenfeile mit Wasser be-

feuchtet einige Tage stehen und schlämmte von Zeit zu Zeit das schwarze Oxydationsprodukt ab.

Das früher officinelle *Ferrum oxydulatum nigrum* wurde hergestellt, indem man ein Gemisch von eisenhydroxydhaltigem Ferrocarbonat mit Baumöl anrührte und die Masse in einer Retorte zum gelinden Glühen erhitzte, bis keine brennbaren Gase mehr entwichen. Der *Aethiops martialis hydraticus praecipitatus* wird dargestellt, indem man 2 Thle. Eisenvitriol mit ½ Thl. Schwefelsäure vermischt und zu der siedenden Lösung so lange Salpetersäure zusetzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Nach Verjagen der Salpetersäure setzt man noch 1 Thl. Eisenvitriol zu, verdünnt mit heissem Wasser und fällt mit Ammoniak. Man kocht so lange, bis der schwarze, flockige Niederschlag krystallinisch wird.

Das *Ferrum oxydulatum oxydatum* wird aus dem Gemisch einer Lösung von 8 Thln. Eisenvitriol in 240 Thln. Wasser und 40 Thln. schwefelsaurer Eisenoxydlösung vom Vol. Gew. 1·317 bis 1·319 dargestellt durch Eingiessen in Ammoniak-Flüssigkeit und Kochen, bis der Niederschlag schwarz und pulverig ist. Derselbe wird mit heissem Wasser ausgewaschen. Diese Eisenpräparate fanden früher ausgedehnte Anwendung in der Medicin, während sie jetzt seltener gebraucht werden.

Eisenoxyd, Eisensesquioxyd, Ferrioxyd, Fe_2O_3. Dieses Oxyd wird gebildet, wenn man das durch Fällung eines Ferrisalzes mit Alkali erhaltene Eisenhydroxyd glüht; auch wenn man Ferrosulfat (Eisenvitriol) einer hohen Temperatur aussetzt. Das in diesem Falle erhaltene rothe Sesquioxyd ist der sogen. Kolkothar des Handels. Wenn man Eisenspäne durch Erhitzen mit Salpeter oxydirt, so erhält man Eisensesquioxyd, das man durch Waschen mit Wasser von den löslichen Stoffen befreien kann. Diese Präparate führten früher die Namen *Crocus Martis adstringens, Caput mortuum Vitrioli* und *Crocus Martis Zwelferi.*

Krystallisirt erhält man das Eisenoxyd durch Einwirkung von Eisenchloriddampf auf glühenden Kalk [DAUBRÉE (71)], oder wenn man amorphes Eisenoxyd in einem Strome Chlorwasserstoffgas glüht [H. STE. CLAIRE-DEVILLE (72)]. In glimmerartigen Blättchen hat KUHLMANN (73) dasselbe durch Glühen des amorphen Oxyds mit Chlorcalcium dargestellt. Nach HAUER (74) entsteht es in orangefarbenen rhombischen Prismen, wenn man Eisenoxyd mit Borax schmilzt und die Schmelze mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt. WIBEL (75) hat Eisenglimmer erhalten, indem er eine Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol mehrere Stunden auf 210° erhitzte.

Das künstlich dargestellte Eisenoxyd ist roth, mehr oder weniger tief gefärbt, je nach dem Verfahren der Darstellung. Es ist sehr hart und dient deshalb als Englischroth oder Polirroth zum Poliren von Metallen und Glas. Das Volum-Gewicht variirt zwischen 5·04 und 5·17. Es ist nicht magnetisch, wird aber bei längerem starken Weissglühen durch Sauerstoffverlust zu magnetischem Eisenoxyduloxyd.

Nach MALAGUTI (76) existirt allerdings ein magnetisches Eisenoxyd, welches entsteht 1. durch Glühen von Eisenoxydulsalzen organischer Säuren an der Luft, 2. durch Glühen von oxydirtem Ferrocarbonat an der Luft; 3. durch Glühen von gefälltem an der Luft höher oxydirtem Eisenoxydulhydrat; 4. durch Glühen von nicht magnetischem Eisenrost an der Luft; 5. durch Glühen der okrigen Absätze eisenhaltiger Wässer oder gewisser wasserhaltiger, natürlich vorkommender Eisencarbonate. LALLEMAND (77) hat beobachtet, dass diese magnetischen Oxyde eine geringere Dichtigkeit und geringere specifische Wärme besitzen als das nicht

magnetische. Dass ein aus Meteoreisen hergestelltes Oxyd im Gegensatz zu dem aus gewöhnlichen Eisen gewonnenen magnetisch ist, soll nach SMITH (78) daher rühren, dass jenes Nickel und Kobalt enthält.

Durch Kohle oder Kohlenoxyd wird das Eisenoxyd zunächst zu Oxyduloxyd, dann zu metallischem Eisen reducirt. Wasserstoff reducirt ebenfalls zu Oxyduloxyd und Oxydul bei der nämlichen Temperatur und bei erhöhter zu Metall.

Von Säuren wird das geglühte Eisenoxyd nur langsam angegriffen; am schnellsten löst es sich in einer siedenden Mischung von 8 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser. Schweflige Säure vereinigt sich mit Eisenoxyd zu Eisenoxydulsulfat. Eisenoxyd zersetzt Salmiak, und es bildet sich ein lösliches Doppelchlorid.

Wenn das Sesquioxyd mit Schwefel geglüht wird, so bildet sich schweflige Säure und Schwefeleisen.

Von Phosphorchlorid wird das Oxyd angegriffen; es bildet sich Eisenchlorid, das sich mit 1 Mol. Phosphorchlorid zu einer Doppelverbindung vereinigt [WEBER (79)].

Ammoniakgas reducirt das Oxyd zu metallischem, stickstoffhaltigen Eisen [ROGSTADIUS (80)]. Kohlenoxyd reducirt zu Oxyduloxyd [GÖBEL (81), DEBRAY (82)]; ebenso Methan und Aethylen [W. MÜLLER (83)].

Eisenhydroxyd, Ferrihydroxyd, $Fe_2(OH)_6$. Dieser Körper entsteht, wenn man ein Ferrisalz in der Kälte mit Alkali oder Ammoniak fällt. Durch Auswaschen lässt der Niederschlag sich nicht völlig vom Alkali befreien. Ammoniak haftet sehr stark. Der mit Ammoniak gefällte Niederschlag entlässt dieses erst beim Glühen vollständig. Jedes natürlich vorkommende Eisenhydroxyd enthält Ammoniak. Lässt man Wasser, in dem ein Niederschlag von Eisenhydroxyd enthalten ist, gefrieren, so wandelt dieses sich in ein krystallinisches Pulver um.

Letztere Verbindung ist identisch mit dem in der Natur vorkommenden Mineral Limonit, welches die Zusammensetzung $Fe_2O_3 + Fe_2(OH)_6$ oder $2Fe_2O_3 + 3H_2O$ besitzt. Dasselbe, auch brauner Glaskopf genannt, bildet tropfsteinartige, rundliche Massen mit strahlig-faserigem Gefüge, hat eine dunkelbraune Farbe und halbmetallischen Glanz.

Das Hydrat $Fe_2O_3 + H_2O$ oder $Fe_2O_2(OH)_2$ entsteht, wenn eine siedende Lösung von Ferrosulfat mit Soda und Kaliumhypochlorit gefällt wird. Bei niedrigerer Temperatur wird ein Hydrat $Fe_2O_3 + 2Fe_2(OH)_6$ gefällt [MUCK (84)]. Beim Glühen liefert letzteres ein weniger intensiv gefärbtes Oxyd als ersteres. Diese Verbindung kommt als Göthit vor, welches Mineral gelbe, röthliche bis dunkelbraune Farbe und ein Vol.-Gew. von 4·34 hat, rhombisch krystallisirt und sich meist mit andern Eisenerzen zusammen vorfindet. In dünnen, roth durchscheinenden Blättchen bildet es den Rubinglimmer, in dünnen Prismen oder Nadeln das Nadeleisenerz.

Ein Hydrat von der Formel $3Fe_2O_3 + 5H_2O$ wird gebildet, wenn man basisches Ferrisulfat zu schmelzendem Kalihydrat hinzusetzt.

Wenn gefälltes Eisenhydroxyd mehrere Tage auf 100° erhitzt wird, so giebt es Wasser ab und wird zu $2Fe_2O_3 + H_2O$ oder $Fe_2O_3 + Fe_2O_2(OH)_2$. Dies ist ein ziegelrothes Pulver vom Vol.-Gew. 4·545, das sich nur schwierig in Salpetersäure, leichter in Salzsäure löst [DAVIES (85)]. Diese Verbindung kommt mit Brauneisenerz als Turgit vor, welches Mineral dunkelrothe, knollige Massen bildet.

Nach TOMMASI (86) ist das Hydrat $Fe_2(OH)_6$ überhaupt noch nicht dargestellt worden. Dagegen nimmt er die Existenz der Hydrate $Fe_2O_2(OH)_2$ und

$Fe_2O(OH)_4$ an; beide sollen in zwei isomeren Modificationen, einer rothen und einer gelben, vorkommen.

Lösliches Ferrihydroxyd. GRAHAM (87) hat vermittelst der Dialyse ein lösliches Eisenhydroxyd erhalten. Wenn man eine verdünnte Lösung von Ferrichlorid mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd digerirt, so löst sich dies zu einer dunkelrothen Lösung eines basischen Eisenchlorids. Eine gleiche Lösung erhält man, wenn man zu einer Eisenchloridlösung so lange Ammoniumcarbonat zusetzt, als der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Wenn eine solche Lösung, die etwa 5§ feste Masse enthalten soll, der Dialyse unterwirft, so geht Salzsäure in das reine Wasser über und es bleibt eine fast chlorfreie, dunkelrothe Flüssigkeit zurück, welche nach längerer Zeit zu einer rothen Gallerte von Eisenhydroxyd gesteht. Diese Gelatinirung tritt schneller ein durch Zusatz von geringen Mengen Schwefelsäure, Alkalien oder Salzen; Salzsäure aber ruft sie nicht hervor.

Auch die wässrige Lösung des essigsauren Eisenoxyds (Ferriacetats) wird in erheblicher Menge durch Diffusion im Dialysator zersetzt; es bleibt eine Lösung zurück, in welcher auf 94 Thle. Eisenoxyd nur noch 6 Thle. Essigsäure enthalten sind.

Diese Lösungen von dialysirtem Ferrihydroxyd finden als *Ferrum oxydatum dialysatum* eine arzneiliche Anwendung und werden auch in der Seidenfärberei als säurefreie Beize gebraucht.

Ein anderes lösliches Eisenhydroxyd, das Metaferrihydroxyd, $Fe_2O_2(OH)_2$, wurde von PÉAN DE ST. GILLES entdeckt (88). Wenn man Eisenhydroxyd 7 bis 8 Stunden lang in Wasser auf 100° erwärmt, so treten die folgenden Erscheinungen ein. Von Ockergelb geht die Farbe in Ziegelroth über. Das Oxyd wird dann kaum von heisser, concentrirter Salpetersäure angegriffen. Concentrirte Salzsäure löst es nur nach langem Kochen. Verdünnte Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure lösen das Hydrat dem Anschein nach. Die Flüssigkeit, eine Pseudolösung, ist opalisirend, im durchfallenden Lichte klar, im reflectirten dagegen trübe. Mit Essigsäure angesäuert giebt die Lösung auf Zusatz von Ferrocyankalium kein Berlinerblau. Aus der wässrigen Lösung wird das Hydrat durch Spuren von schwefelsauren Salzen, durch concentrirte Mineralsäuren, sowie durch Alkalisalze abgeschieden.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur essigsaures Eisenoxyd aus gefälltem Eisenhydroxyd und Essigsäure bereitet, so erhält man eine mehr oder weniger weinroth gefärbte Lösung. Wird dieselbe zum Sieden erhitzt, so wird die Färbung 4—5 mal intensiver und es gehen Essigsäuredämpfe fort. Wenn man eine Lösung von Ferriacetat in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so erhält man eine heller rothe Lösung, die im reflektirten Lichte opak erscheint, im durchfallenden Lichte und unter dem Mikroskop gesehen, aber völlig homogen und durchsichtig. Sie zeigt nicht mehr den Geschmack der Eisensalze, sondern schmeckt nach Essig und zeigt die oben erwähnten Eigenschaften. Das durch Säure oder Salze gefällte Hydroxyd trocknet auf einer porösen Unterlage zu einer braunen firnissartigen Masse ein, die sich in Wasser wieder zu einer Pseudolösung auflöst.

Anscheinend dasselbe Hydroxyd hat SCHEURER-KESTNER (89) durch anhaltendes Erhitzen der wässrigen Lösung von basisch salpetersaurem Eisenoxyd in geschlossenen Röhren auf 100°, DEBRAY durch Erhitzen einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid auf 100° erhalten (90).

Nach KRECKE (91) findet in säurefreien wässrigen Lösungen von Eisenchlorid beim Erwärmen in Folge von Dissociation die Zersetzung des Eisen-

chlorids unter Entwicklung von Salzsäure in die GRAHAM'sche Modification des löslichen Eisenhydroxyds statt. Die Flüssigkeit hat sich dann dunkel gefärbt und scheidet auf Zusatz von Salzen Eisenhydroxyd ab. Bei sehr verdünnten Eisenchloridlösungen ($\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$%) genügt zu dieser Zersetzung schon die gewöhnliche Lufttemperatur, bei stärkerer (8 bis 32%) findet sie erst über 100° statt. In Lösungen von 4 bis 33% bildet das lösliche Hydroxyd mit der Salzsäure wieder Eisenchlorid; bei weniger concentrirter Lösung tritt diese Rückbildung sehr langsam ein; bei Lösungen unter 1% erst nach Zusatz einer grossen Menge Salzsäure. Durch Dialyse lässt sich die überschüssige Salzsäure von der Lösung des Eisenhydroxyds trennen. Letztere coagulirt auf Zusatz eines Tropfens Salmiaklösung sofort. Dies ist nicht der Fall mit der durch Kochen von Eisenchloridlösung erhaltenen Flüssigkeit, weil dieselbe immer noch Eisenchlorid enthält, welches sich zunächst mit dem Chlorammonium verbindet.

Wenn man Lösungen, die weniger als 1% Eisenchlorid enthalten, weiter kocht, nachdem sich das colloidale Eisenhydroxyd gebildet hat, so erscheinen dieselben im reflektirten Lichte trübe, und es ist nun das Hydroxyd von PEAN DE ST. GILLES entstanden. Wenn durch fortgesetztes Sieden die Menge dieses Hydroxyds so bedeutend geworden ist, dass es von der vorhandenen Salzsäure nicht mehr in Lösung gehalten werden kann, so fällt es als orangefarbenes Pulver nieder.

Eisenoxyd und Oxyde, Ferrite. Das Eisensesquioxyd bildet mit vielen Metalloxyden Verbindungen, welche sich ihrer Zusammensetzung nach dem magnetischen Oxyd oder Eisenoxyduloxyd, $Fe_2O_3 \cdot FeO$, an die Seite stellen, und wie diese meistens magnetisch sind.

Eisenoxydkalk, $Fe_2O_3 \cdot CaO$, entsteht nach PERCY (92) in grossen metallglänzenden Krystallen, wenn man ein Gemisch von Kalk und Eisenoxyd zur Weissgluth erhitzt und dann langsam erkalten lässt. Die Krystalle haben ein Vol.-Gew. von 4·693.

Wenn man eine Eisenchloridlösung mit Chlorcalcium vermischt, sodass auf 1 Aequ. Eisenoxyd 4 Chlorcalcium kommen, so erhält man auf Zusatz von Alkali einen gelblichen Niederschlag, der alsbald weiss wird und bei Abschluss der Luft so bleibt. An der Luft wird derselbe roth, indem sich kohlensaurer Kalk bildet und Eisenoxyd frei wird. Hat man mehr als 4 Aequ. Chlorcalcium angewendet, so wird beim Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser und mit Zuckerwasser soviel Kalk entzogen, dass die Verbindung $Fe_2O_3 \cdot 4CaO$ bleibt (PELOUZE) (93).

LIST (94) hat durch Fällen von Eisenchlorid mit Kalkwasser die auch auf trocknem Wege entstehende Verbindung $Fe_2O_3 \cdot CaO$ als braunen, stark magnetischen Niederschlag erhalten.

Eisenoxydbaryt, $Fe_2O_3 \cdot BaO$, ist von LIST auf demselben Wege wie der vorige Körper dargestellt worden und gleicht diesem in seinen Eigenschaften.

Ueber die Verbindungen des Eisenoxyds mit Magnesia, Manganoxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd (an welch letztere auch das Mineral Franklinit sich anreiht) vergl. die betr. Metalle.

Eisensäure, H_2FeO_4. Diese Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in Salzen, ebenso wie die Mangansäure. Ein eisensaures Salz, das Kaliumferrat, wurde zuerst von FREMY genauer untersucht; aber schon STAHL hat um 1702 die Beobachtung gemacht, dass nach dem Glühen von Eisen mit Salpeter und dem Auslaugen der Schmelze, oder wenn eine Lösung von Eisen

in Salpetersäure zu concentrirter Kalilauge gesetzt wird, Lösungen von violettrother Farbe sich bilden (96). Auch ECKEBERG (97) hat um 1802 beim Schmelzen von Gadolinit mit Kali und Ausziehen der Schmelze mit Wasser Lösungen bekommen, deren dunkelrothe Farbe vom Eisen herrührte. FREMY hat die Formel FeO_3 für das Säureanhydrid festgestellt, indem er den bei der Zerstörung des Kaliumferrats entwickelten Sauerstoff maass und das zurückbleibende Eisenoxyd bestimmte. H. ROSE (98) hat die Formel bestätigt durch Bestimmung der Menge Jod, welches durch Einwirkung des Bariumphosphats auf Jodkalium in Freiheit gesetzt wird, sowie durch Bestimmung der durch die Eisensäure zu Schwefelsäure oxydirten Menge schwefliger Säure.

Das bekannteste Salz ist das Kaliumferrat. Man kann es auf verschiedene Weise darstellen. Nach FREMY auf trocknem Wege, indem man in einen geräumigen, glühenden hessischen Tiegel Eisenfeile, nach dem Glühendwerden das doppelte Gewicht Salpeter einträgt. Nachdem die heftige Reaction vorüber ist, lässt man erkalten. Die violettrothe Masse enthält beträchtliche Mengen Kaliumferrat. Die wässrige Lösung entfärbt sich aber allmählich, wenn salpetrigsaures Kalium zugegen ist.

Auf nassem Wege erhält man das Salz, wenn man Chlorgas in concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenhydroxyd suspendirt ist. Das Oxyd löst sich allmählich, indem die Flüssigkeit purpurroth wird. Wenn die Kalilauge sehr concentrirt und in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so schlägt sich Kaliumferrat in festem Zustande als schwärzliches Pulver nieder. Nach MERZ (99) soll man einen raschen Chlorstrom durch eine Lösung von 5 Thln. Kalihydrat in 8 Thln. Wasser leiten, welcher man 8 Thle. Eisenchloridlösung von 15° B. zusetzt.

Das Kaliumferrat entsteht auch, wenn man ein Gemisch von Kalihydrat und Eisenoxyd im Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt. Hierbei scheint zunächst Kaliumsuperoxyd sich zu bilden. Letzterer Körper liefert mit Eisenoxyd in der That das Ferrat.

Bei einer von POGGENDORFF angegebenen Darstellungsmethode (100) wird der galvanische Strom benutzt. Man stellt ein cylindrisches Gefäss aus porösem gebranntem Porcellan in ein durch Eis gekühltes Becherglas, füllt beides mit Kalilauge und senkt in den Porcellancylinder eine Platinplatte als negativen, in die Lauge ausserhalb des Porcellancylinders eine Platte aus Gusseisen als positiven Pol einer kräftigen Batterie. Die um letztere befindliche Lauge färbt sich alsbald tief dunkelroth und setzt bisweilen Krystalle des Ferrats auf der Polplatte ab. Bemerkenswerth ist es, dass Schmiedeeisen oder Stahl an Stelle der Gusseisenplatte die Reaction nicht hervorrufen.

Die concentrirte wässrige Lösung des Kaliumferrats wird durch Kalilauge gefällt. Nach dem Trocknen des Niederschlags auf porösem Porcellan hat man ein schwarzrothes Pulver, das leicht löslich und sehr unbeständig ist. Die violettrothe wässrige Lösung zersetzt sich allmählich, schnell beim Erhitzen unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Zusatz von Metalloxyden (Fe_2O_3 oder Mn_2O_3) oder Metallen beschleunigt die Zersetzung, während Alkalihyppochlorit dieselbe verzögert. Auch alle Säuren bewirken Zersetzung; die in Freiheit gesetzte Eisensäure zerfällt sofort in Sauerstoff und Eisenhydroxyd. Hierdurch lässt sich die Kaliumferratlösung leicht von einer Kaliumpermanganatlösung unterscheiden.

Natriumferrat kann auf trocknem Wege mittelst Natriumsalpeter nicht dargestellt werden, wohl aber auf nassem Wege.

Ammoniumferrat scheint nicht zu existiren, denn die Ferrate werden durch Ammoniak unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt.

Bariumferrat, $BaFeO_4 + H_2O$, wird durch Fällen einer Kaliumferratlösung mit Bariumnitrat oder -chlorid als purpurrothes Pulver erhalten. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und be-

ständiger als die löslichen Ferrate. Organische Stoffe zersetzen das Salz kaum. Starke Säuren rufen Sauerstoffentwicklung hervor, indem sich Barium- und Ferri-Salze bilden. In Essigsäure löst das Salz sich zu einer rothen Flüssigkeit, die erst beim Erwärmen unter Sauerstoff-Entwicklung sich entfärbt (DENHAM SMITH) (101).

Schwefelverbindungen des Eisens.

1. Eisensulfür, Biferrosulfür, Halbschwefeleisen, Fe_2S, bildet sich beim Erhitzen von wasserfreiem Ferrosulfat im Wasserstoffstrome (ARFVEDSON) (102), indem sich zunächst schweflige Säure und Wasser, sodann auch Schwefelwasserstoff entwickelt. Es ist ein schwarzgraues Pulver.

$$2FeSO_4 + 6H_2 = Fe_2S + SO_2 + 6H_2O \quad \text{und}$$
$$4FeSO_4 + 15H_2 = 2Fe_2S + SO_2 + H_2S + 14H_2O.$$

Das Halbschwefeleisen kommt in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen in manchen Lechen und Steinen der Hüttenwerke vor.

Das von ARFVEDSON beschriebene Octoferrosulfür, Fe_8S, ist ein Gemenge von Eisen und Einfach-Schwefeleisen.

2. Eisensulfür, Eisenmonosulfid, Einfach-Schwefeleisen, FeS, kommt nicht selten in Meteorsteinen als Troilit vor, wie HAIDINGER dies Mineral genannt hat (103). Es entsteht durch direkte Vereinigung beider Elemente. Man erhitzt ein Gemenge von 3 Thlen. Eisenfeile und 2 Thlen. Schwefel in einem bedeckten Tiegel allmählich bis zum starken Glühen. Wenn die Temperatur nicht bis zum Schmelzen des Sulfids gesteigert war, so erhält man eine poröse schwarze Masse, die aber noch Eisen und auch höhere Sulfide enthalten kann. Letztere werden beim Schmelzen in Schwefel und Monosulfid zersetzt. GAHN hat empfohlen, eine weissglühende Eisenstange in geschmolzenen Schwefel zu tauchen. Das gebildete Sulfid schmilzt sofort und fliesst ab. Man wiederholt die Operation so lange, als noch freier Schwefel vorhanden ist (RAMMELSBERG) (104).

Man hat auch angerathen, kleine Eisenstückchen (Nägel) in den oberen Theil eines Tiegels zu bringen, der von dem unteren Theil durch einen durchlöcherten Boden getrennt ist, Der Tiegel, der in dem unteren Theil den Schwefel enthält, ist so angeordnet, dass zuerst das Eisen zur Rothgluth erhitzt wird. Dann verdampft man den Schwefel. Das in dem oberen Theile gebildete Schwefeleisen schmilzt ab von dem noch nicht angegriffenen Eisen.

Statt mit Schwefel kann man das Eisen mit Eisenbisulfid (Schwefelkies) zusammenschmelzen. Man muss immer bis zum Schmelzen des Monosulfids erhitzen, weil man sonst Eisensesquisulfid erhält. Auch durch Wasserstoff kann man das Eisenbisulfid zu Monosulfid reduciren.

Das Eisenmonosulfid ist eine gelblichbraune, krystallinische, metallisch glänzende Masse, die zuweilen hexagonale Prismen bildet. Es hat das Vol.-Gew. 4·69, ist nicht magnetisch, wird durch die Wärme nicht zersetzt und verliert auch beim Glühen im Wasserstoffstrom keinen Schwefel. Bei Luftzutritt oxydirt es sich beim Erhitzen zum Theil zu Ferrosulfat, bei stärkerem Erhitzen zu Eisenoxyd und schwefliger Säure. Beim Erhitzen im Wasserdampf erhält man magnetisches Oxyd und Schwefelwasserstoff. Chlor bildet bei höherer Temperatur Chlorschwefel und Eisenchlorid. Beim Erhitzen mit Soda entsteht nach KOPP (105) zunächst Schwefelnatrium und Ferrocarbonat, welch letzteres sich dann zersetzt, wobei sich etwas Eisenoxyduloxyd bildet. Letzteres, sowie das Eisenoxydul bilden mit dem Schwefelnatrium Aetznatron und ein Doppelsalz von Schwefeleisen-Schwefelnatrium.

Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Ferrosulfid unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt. Zu diesem Zwecke findet es in chemischen Laboratorien und Fabriken Verwendung.

Hydratisches Schwefeleisen entsteht als schwarzer, voluminöser Niederschlag, wenn Eisenoxydulsalzlösungen mit einem Alkalisulfid versetzt werden.

Aus den Eisenoxydsalzen wird dasselbe wasserhaltige Monosulfid gefällt, aber im Gemisch mit Schwefel:

$$Fe_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6NH_4Cl.$$

Auch auf andere Weise bildet sich der Körper, wie der unter dem Namen Vulcan des LEMERY bekannte Versuch zeigt. Wenn man Schwefel mit Eisenfeilspänen mischt und die mit Wasser angerührte Masse in den Erdboden vergräbt, so bildet sich Schwefeleisen, und die dabei sowie durch die Oxydation derselben zu Eisenhydroxyd entwickelte Wärme reicht hin, um einen Theil Wasser zu verdampfen. Das hydratische Schwefeleisen löst sich leichter als das wasserfreie in verdünnten Säuren. Auch in Wasser ist es nicht ganz unlöslich. Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium verhindert aber diese Lösung. In Lösungen alkalischer Sulfide ist es sehr wenig löslich.

Magnetisches Schwefeleisen, Fe_3S_4. Dieser Körper entspricht dem magnetischen Oxyd und kann als eine Verbindung von FeS und Fe_2S_3 angesehen werden. Die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxyduloxyd erhaltene Masse (SIDOT) (106) reducirt sich bald zu Einfach-Schwefeleisen, FeS. Das Sulfid, $FeS + Fe_2S_3$, findet sich sehr selten in der Natur vor; häufiger kommen die Verbindungen $5FeS + Fe_2S_3$ und $6FeS + Fe_2S_3$ vor. Dieses Mineral führt den Namen Magnetkies. Es krystallisirt in hexagonalen, bronzefarbigen Tafeln von 4·4 bis 4·66 Vol.-Gew. Häufig bildet es blättrige Massen. Die Härte ist geringer als die des Schwefelkieses. Es wird vom Magneten angezogen. Der Körper Fe_7S_8 kann durch Glühen des Eisenbisulfids erhalten werden; derselbe ist gelbbraun und magnetisch, verliert beim Erhitzen nicht weiter Schwefel, wird aber im Wasserstoffstrom zu Monosulfid reducirt.

STROMEYER hat die Verbindung Fe_3S_4 durch Erhitzen von Schwefelkies erhalten; nach RAMMELSBERG (104) entsteht Fe_5S_6, wenn man Schwefel auf glühendes Eisen wirft, als poröse Masse vom Vol.-Gew. 5·067.

Eisensesquisulfid, Anderthalbfach-Schwefeleisen, Ferrisulfid, Fe_2S_3, bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von gepulvertem Monosulfid und Schwefel auf Rothgluth; ferner, wenn man einen Strom Schwefelwasserstoffgas bei 100° über Eisensesquioxyd leitet (BERZELIUS) (107). Es bildet eine grüngelbliche Masse, welche nach PROUST (108) magnetisch ist, nach BERZELIUS nicht.

Nach PHIPSON (109) erhält man das Hydrat $Fe_2S_3 + 3H_2O$, wenn man eine Eisenchloridlösung, welche ein Oxydationsmittel wie Chlor oder ein Hypochlorit enthält, mit Ammoniumsulfhydrat fällt. Der grüne Niederschlag wird nach dem Auswaschen schwarz. Dieses Sesquisulfid ist in concentrirtem Ammoniakwasser löslich.

Beim Erhitzen geht das Sesquisulfid in das magnetische Sulfid über. In feuchtem Zustande wandelt dasselbe sich alsbald in ein Gemisch von Schwefel und Eisenoxyd um. Verdünnte Säuren zersetzen es, indem sich ein Eisenoxydulsalz bildet, Schwefelwasserstoff sich entwickelt und Wasserstoffsupersulfid sich abscheidet.

Wenn man ein Gemisch von Eisenoxyd und Schwefel zum Glühen erhitzt, so erhält man Verbindungen von Eisensesquioxyd und -sesquisulfid in verschiedenen

Verhältnissen. Nach RAMMELSBERG (103) entsteht die Verbindung $Fe_2O_3 + 3Fe_2S_3$, wenn man Schwefelwasserstoff über Eisenoxyd leitet, dessen Temperatur über 100°, aber unter Rothgluth gehalten wird.

Das Eisensesquisulfid vereinigt sich mit andern Sulfiden; so mit Eisenmonosulfid zu den Ferroferrioxyden analogen Verbindungen; mit Schwefelkupfer zu $CuS + Fe_2S_3$ oder $Cu_2Fe_2S_4$, ferner zu $(Cu_2)_3Fe_2S_6$, welche Körper die Mineralien Kupferkies und Buntkupfererz bilden.

Auch mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelsilber sind Ferrisulfidverbindungen dargestellt worden, die sich den Aluminaten an die Seite stellen und als Sulfoferrite bezeichnet werden können.

Eisenbisulfid, Zweifach-Schwefeleisen, FeS_2. Dieser Körper kommt als Schwefelkies oder Pyrit und in einer dimorphen Varietät als Strahlkies oder Wasserkies in grossen Mengen in der Natur vor.

Der Pyrit kommt in allen geologischen Formationen vor; er krystallisirt in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems. Er findet sich häufig auch in kugel- oder nierenförmigen Massen; er entsteht noch fortwährend durch Einwirkung organischer Stoffe auf Wasser, welches Eisen und Sulfate in Lösung enthält. Der Pyrit ist messinggelb, hat das Vol.-Gew. 5·185 und ist härter als Stahl.

Der Strahlkies kommt in graugelben, spiessigen, rhombischen Prismen vom Vol.-Gew. 4·7 bis 4·85 vor. Seine Härte steht zwischen der des Feldspates und des Quarzes. Während Pyrit sich selbst an feuchter Luft nicht oxydirt, bildet der Wasserkies unter diesen Umständen leicht Ferrosulfat neben freiem Schwefel und Schwefelsäure.

Künstlich erhält man das Eisenbisulfid durch vorsichtiges Erhitzen von Eisen oder Eisenmonosulfid mit Schwefel, oder wenn man Schwefelwasserstoff über die Oxyde oder Chloride des Eisens leitet, bei Temperaturen, die zwischen 100° und Rothglut liegen. Unterhalb 100° erhält man wesentlich Sesquisulfid, über Rothglut magnetisches Sulfid, weil das Bisulfid in höherer Temperatur leicht Schwefel ausgiebt. Wenn man ein Gemenge von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak langsam bis wenig über die Verdampfungstemperatur des letzteren erhitzt, so erhält man nach WÖHLER (110) das Bisulfid in kleinen messinggelben Octaedern und Würfeln, also in Form des Pyrits. Auch durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Eisenoxyd (SCHLAGDENHAUFEN) (111), sowie durch Erwärmen von Eisen oder Eisenoxyd mit wässriger schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohre auf 200° bildet sich das Bisulfid (GEITNER) (112).

Das Eisenbisulfid, besonders der Schwefelkies, ist von grösster technischer Wichtigkeit, indem er das hauptsächlichste Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation bildet. Auch ist er ein Material zur Gewinnung von Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Eisenvitriol. In Hüttenwerken findet er Anwendung zur Ansammlung von Gold und Silber, sowie von Kupfer in Lechen. Durch Oxydation der in Alaunschiefern und Alaunerden enthaltenen Eisenkiese (wobei sich Schwefelsäure bildet) wird die Bildung von schwefelsaurer Thonerde aus dem Aluminiumsilicat bewirkt.

Eisennitrososulfide. Diese eigenthümlichen Verbindungen, in welchen das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachzuweisen ist, sind von ROUSSIN entdeckt worden. Die Zusammensetzung derselben ist nicht mit Sicherheit anzugeben, da verschiedene Chemiker verschiedene Resultate erhalten haben.

ROUSSIN (113) hat folgendes Verfahren ausgeführt. Wenn man Lösungen von Ammo-

niumsulfhydrat und Kaliumnitrit mit einander vermischt und in das Gemisch tropfenweise und unter Umrühren eine Lösung von Eisenchlorid giesst, so löst sich beim Erwärmen bis zum Sieden der schwarze Niederschlag fast völlig auf. Aus der heiss filtrirten, dunkel gefärbten Lösung scheiden sich beim Erkalten schwarze bis 2 Centim. lange rhombische Prismen aus. Auf dem Filter bleibt Schwefel zurück. Wenn man statt eines Ferrisalzes Ferrosulfat benutzt, so löst sich der Niederschlag vollständig ohne Hinterlassung von Schwefel.

PORCZINSKY (114) bereitet dieselbe Verbindung, indem er zu einer mit Stickoxyd gesättigten Eisenoxydulsalzlösung Ammoniumsulfhydrat hinzufügt, auf 100° erhitzt, filtrirt und eindampft.

DEMEL (115) setzt 40 Cbcm. einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat zu einer siedenden Lösung von 20 Grm. Kaliumnitrat in 300 Cbcm. Wasser. Man lässt einige Zeit sieden und fügt dann eine Lösung von 33 Grm. Ferrosulfat in 200 Cbcm. Wasser hinzu. Der anfangs entstehende schwarze Niederschlag löst sich bei fortgesetztem Kochen, und beim Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich schwarze Krystalle aus.

Nach PAWEL (116) giesst man Schwefelkalium, aus 44 Grm. Aetzkali hergestellt und in 400 Cbcm. Wasser gelöst, in eine siedende Lösung von 35 Grm. Kaliumnitrit in 400 Cbcm. Wasser, fügt zu der mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzten Lösung darauf 151 Grm. Ferrosulfat, in 1200 Cbcm. Wasser gelöst, hinzu, erhitzt eine halbe Stunde auf 70 bis 80°, filtrirt von einem aus Eisenoxydul, Eisenoxyd und Schwefel bestehenden Niederschlag und lässt erkalten.

Die grossen wohl isolirten Krystalle lösen sich nach ROUSSIN in ihrem doppelten Gewichte siedenden Wassers; in kaltem sind sie wenig löslich, sehr löslich dagegen in Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol, Eisessig; ziemlich löslich in Naphta und Terpentinöl. In jedem Verhältniss lösen sie sich in Aether. Diese Lösung geht so leicht vor sich, dass Krystalle unter einer Glocke in einer ätherhaltigen Atmosphäre sich sofort verflüchtigen, worauf nach Verdunstung des Aethers an der freien Luft wieder Krystallisation eintritt. Völlig unlöslich sind die Krystalle in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform, so dass mit deren Hülfe die Gegenwart von Aether oder Alkohol im Chloroform erkannt werden kann.

Die Krystalle sind sehr dunkel gefärbt und zeigen Metallglanz, sie färben schon in geringer Menge das Lösungsmittel sehr intensiv. Ihr Geschmack ist styptisch, dann bitter. Sie sind an der Luft ziemlich unveränderlich, völlig bei Gegenwart einer Spur Alkali (Ammoniak). Sie zersetzen sich bei Temperaturen zwischen 115 und 140°, wobei sich Stickoxyd entwickelt und rothe Dämpfe bildet. Bei 130° tritt ein weisses Sublimat auf, welches aus Schwefel, schwefligsaurem Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak besteht; auch Salpetersäure, schwefelsaures Ammoniak und Nitroschwefelsäure hat man bemerkt. Bei plötzlichem Erhitzen tritt eine Deflagration ein. Der Rückstand besteht aus Schwefel und Eisen. Starke Mineralsäuren zersetzen den Körper unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Salze mehrerer Metalle bringen in den Lösungen unter Stickoxyd-Entwicklung eine Fällung von Schwefelmetall hervor, während Eisensalz in Lösung bleibt. Durch Ammoniak wird die Substanz aus ihrer Lösung völlig gefällt, ebenso durch Kali, langsamer durch Natron in der Kälte.

Wenn man die Krystalle mit concentrirter Alkalilauge erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und es scheidet sich rothes Eisenhydroxyd im Zustande grosser Reinheit ab. Die filtrirte Lösung ist noch stark gefärbt. Beim Verdampfen scheiden sich dicke schwarze Krystalle ab.

Die durch Einwirkung der Eisensalze auf Kaliumnitrit und Schwefelammonium erhaltenen Krystalle haben nach der Umkrystallisirung aus Aether und Wasser und Trocknen bei 60° bei der Analyse Zahlen gegeben, aus welchen ROUSSIN auf die Formel $Fe_3S_5H_2(NO)_4$ oder $Fe_2S_3(NO)_2 + FeS(NO)_2 + H_2S$ schliesst.

Das Stickoxyd wurde durch Zersetzung des Körpers mit Jod oder Kupfersulfat entwickelt und gemessen, welche Zersetzung leicht und allmählich stattfindet.

PORCZYNSKY (114) ist zu andern analytischen Resultaten gekommen und stellt die Formel auf: $Fe_3S_3(NO)_4 + 2H_2O$. Nach ROSENBERG (117) ist die Zusammensetzung $Fe_6S_5(NO)_{10} + 4H_2O$. Später (119) giebt derselbe, ebenso wie PAWEL an, dass bei der Reaction mit Kaliumnitrit ein kaliumhaltiger Körper entsteht. Nach Letzterem ist dessen Zusammensetzung

$Fe_7S_5(NO)_{12}K_2 + 2H_2O$. Demel (118), welcher die Ammoniakverbindung des Körpers untersucht hat, hält denselben für ein Amid von der Constitution.

$$\begin{matrix} Fe \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown S - NH_2 \end{matrix} \\ \| \\ Fe \begin{matrix} \diagup S - NH_2 \\ \diagdown NO \end{matrix} \end{matrix}$$

Die durch Kochen mit concentrirter Natronlauge unter Ammoniakentwicklung entstandenen Krystalle sind sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, von ausserordentlich bitterem Geschmack. Sie zersetzen sich bei 120⁰ unter Entwicklung von schwefliger Säure und Stickoxyd, während Schwefeleisen, Schwefelnatrium und Natriumsulfat zurückbleiben. Aus der Lösung derselben fällen Säuren einen rothen flockigen Körper, der mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden muss, da er sonst beim Auswaschen unter Schwefelwasserstoffentwicklung sich zersetzt. Roussin hält die Zusammensetzung $Fe_2S_3(NO)_2 + 4H_2S$ für wahrscheinlich und nennt den Körper geschwefeltes Eisennitrosulfür, die Natriumverbindung, welche die Zusammensetzung $Fe_2S_3(NO)_2 3Na_2S$ haben soll, geschwefeltes Eisennatriumnitrosulfür. Nach Rosenberg kommt dem Körper die Formel $Fe_8S_9(NO)_{18}Na_4 + 24H_2O$ zu, Pawel stellt das Kaliumsalz als $Fe_8S_6K_2(NO)_{14} + 2H_2O$ hin. Da man das Vorhandensein von (NO)-Gruppen annehmen muss, so ist die Bezeichnung Eisennitrososulfid die richtigere. Dieser rothe Körper, der, wie erwähnt, während des Auswaschens leicht Schwefelwasserstoff ausgiebt, zersetzt sich auch in trocknem Zustande unter Stickoxyd- und Ammoniak-Entwicklung und hinterlässt nur Schwefeleisen. Er löst sich in Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden und giebt mit denselben Salze, die durch Lösungen schwerer Metalle gefällt werden.

Wenn die Lösung des Natriumeisennitrososulfids nicht kalt, sondern in der Siedehitze durch Schwefelsäure gefällt wird, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich ein schwerer schwarzer Körper aus, ein Eisennitrososulfid, $Fe_2S_3(NO)_2$, das sich von dem rothen Niederschlag durch einen Mindergehalt von $4H_2S$ unterscheidet. Dieses ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. In trocknem Zustande zersetzt es sich langsam in Stickoxyd und Eisensulfid. Es wird durch einen glühenden Körper entzündet. Alkalien und Schwefelalkalien lösen dasselbe auf. Aus der Lösung in Schwefelnatrium erhält man durch Abdampfen und Extraction mit Aether das Natriumeisennitrososulfid, $Fe_2S_3(NO)_2Na_2S + H_2O$. Die schwarzen, metallisch glänzenden Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether mit rother Farbe; in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind sie unlöslich. Aus der Lösung werden durch Lösungen schwerer Metalle Verbindungen gefällt, die mehr oder weniger beständig sind.

Nach Pawel (120) giebt es zwei Reihen von Eisennitrososulfiden. Die erste Gruppe hat die allgemeine Formel $Fe_8(NO)_{14}S_6R_2$. Das Kaliumsalz entsteht, wie bemerkt, aus Eisenvitriol, Kaliumnitrit und Schwefelkalium, das Natriumsalz in analoger Weise. Dieses entsteht auch durch Einwirkung von Eisenvitriol auf ein Gemenge von Natriumsulfocarbonat und Natriumnitrit. Aus der Lösung des Natriumsalzes kann durch Zusatz von Ammoniumcarbonat das etwas schwer lösliche Ammoniumsalz erhalten werden. Dieses wie das Kaliumsalz ist eine beständige Verbindung, während die Salze der schweren und Erdalkalimetalle leicht zersetzlich sind. Die beständigste Verbindung ist das in kaltem Wasser unlösliche Cäsiumsalz. Das Ferrosalz $[Fe_8(NO)_{14}S_6]Fe$ bildet sich, sobald die Lösung eines Alkalisalzes in der Kälte mit Schwefelsäure zersetzt wird. Das leicht lösliche Salz zersetzt sich ausserordentlich leicht. Aus verdünnter Lösung fällt auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure die freie Säure $Fe_4(NO)_7S_3H$. Dieselbe ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich und leich zersetzlich.

Durch Behandlung dieser Salze mit Alkali in der Wärme entstehen Verbindungen der zweiten Gruppe, wobei sich rothes krystallinisches Eisenoxyd ausscheidet und Stickoxydul sich entwickelt. Diese Verbindungen sind sehr unbeständig und gehen leicht in solche der ersten Gruppe über. Das Cäsiumsalz ist das unbeständigste. Die Verbindungen lösen sich, mit Ausnahme des Eisensalzes, nicht in Aether, auch nicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Dem Kaliumsalz giebt Pawel die Formel $Fe_2(NO)_4S_2K_2 + 4H_2O$. Es scheint, dass das Kalium an Schwefel, nicht an Stickstoff gebunden ist. Die Gruppirung der Elemente wird für die Kaliumsalze beider Klassen durch folgende Formeln wahrscheinlich ausgedrückt.

$$\overset{I}{Fe(NO)_2S,\ FeS,\ K_2S} \qquad \overset{II}{Fe(NO)_2S,\ Fe(NO)_2,\ K_2S}.$$

Seleneisen, FeSe. Wenn man über glühendes Eisen Selendampf leitet, so entsteht unter Licht- und Wärmeentwickelung ein graugelber, metallisch glänzender Körper. Derselbe schmilzt nur in der Löthrohrflamme, wobei er sich oxydirt und wahrscheinlich Ferroselenit bildet. Verdünnte Säuren lösen ihn unter Entwicklung von Selenwasserstoff.

Wenn man den eben erwähnten Körper in gepulvertem Zustande mit Selen erhitzt, so scheint eine neue Verbindung zu entstehen. Es bildet sich nach BERZELIUS ein braunes Pulver, das in Salzsäure unlöslich ist und in höherer Temperatur sich unter Freiwerden von Selen zersetzt. LITTLE (121) hat in ähnlicher Weise, indem er die Schmelzung unter einer Boraxschicht ausführte, einen braungelben Körper erhalten, dem er die Formel Fe_2Se_3 giebt. Das Vol.-Gew. desselben ist 6·38.

Das durch Selenwasserstoff aus Eisensalzen gefällte, schwarzviolette hydratische Seleneisen ist in Alkalien und Schwefelammonium unlöslich, in Essigsäure und in Mineralsäuren löslich [REEB (122)].

Tellureisen bildet sich nach BERZELIUS, wenn man Ferrotellurit im Wasserstoffstrome reducirt, wobei sich Tellurwasserstoff entwickelt.

Fluorverbindungen.

Eisenfluorür, Ferrofluorid, $FeFl_2 + 8H_2O$. Eisenfeile löst sich langsam in Fluorwasserstoffsäure von 1·07 Vol.-Gew. Beim Abdampfen der Lösung erhält man grüne Prismen. Dieselben sind in Wasser wenig löslich, viel löslicher in Fluorwasserstoffsäure. Bei Temperaturerhöhung schmelzen dieselben in ihrem Krystallwasser. Nach dem Austreiben des Wassers bleibt eine weisse Krystallmasse, wenn die Luft keinen Zutritt hatte; war dies aber der Fall, so resultirt ein Gemenge von Eisenoxyd und Eisenfluorid. Wenn man zu einer warmen Lösung des Fluorürs, die keine überschüssige Fluorwasserstoffsäure enthält, Salpetersäure setzt, so wird die grüne Lösung farblos, welche eine weisse hygroskopische, salpetersäurehaltige Krystallmasse liefert. Es ist ein Gemisch von Ferrinitrat und Ferrifluorid ((SCHEURER-KESTNER) (123).

Eisenfluorid, Ferrifluorid, $Fe_2Fl_6 + 9H_2O$. Das mit Flusssäure versetzte Fluorür wird durch Salpetersäure zu Ferrifluorid oxydirt. Aus der Lösung erhält man farblose, wenig lösliche Krystalle, die 9 Mol. Krystallwasser enthalten (SCHEURER-KESTNER, BERZELIUS). Bei 100° verlieren dieselben 3 Mol.; die 6 letzten Mol. können nicht durch Erwärmen entfernt werden; über 100° erhitzt, zersetzt sich der Körper, indem Fluorwasserstoff entweicht.

Eisenhydroxyd löst sich unter starker Erwärmung in Flusssäure; beim Verdampfen bilden sich Krystalle mit 9 Mol. Wasser. Während Eisenhydroxyd in Eisenchlorid sehr löslich ist, indem sich basische Verbindungen bilden, ist dies mit dem Eisenhydroxyd dem Fluorid gegenüber nicht der Fall.

Das Eisenfluorid wird durch Alkali nicht völlig zersetzt. Ammoniak fällt ein gelbes, basisches Salz, welches auch beim Kochen mit Ammoniak oder Kalihydrat nicht alles Fluor verliert. Die Zusammensetzung ist, wenn Erwärmen und Ueberschuss von Ammoniak vermieden wurde, $Fe_4H_6Fl_2O_8$.

Wasserfreies Ferrifluorid erhält man durch Behandeln von geglühtem Eisenoxyd mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure. Wenn die trockne Masse in einem Platintiegel erhitzt wird, dessen Boden weissglühend ist, so schmilzt der untere Theil, und darüber lagern sich durch Sublimation kleine durchsichtige, fast farblose cubische Krystalle von Ferrifluorid ab (STE. CLAIRE-DEVILLE) (125). Die geschmolzene Masse ist roth von Eisenoxyd, das durch Einwirkung der Luft auf das Fluorid entstanden ist.

Wenn man Lösungen von Eisenfluorid und Fluorammonium vermischt, so erhält man in farblosen glänzenden, kleinen Octaedern das Ferriammoniumfluorid, $Fe_2Fl_6(6NH_4Fl)$, welches erst in hoher Temperatur sich zersetzt (MARIGNAC) (125).

Chlorverbindungen.

Eisenchlorür, Ferrochlorid, $FeCl_2$, bildet sich, wenn man Eisen unter Luftabschluss in Salzsäure löst. Man muss es im Wasserstoffstrome trocknen. Diese Trocknung fällt fort, wenn man Eisen in Chlorwasserstoffgas erhitzt (WÖHLER und LIEBIG) (126). Wenn man Chlorgas über glühende Eisenspäne leitet, so ver-

flüchtet sich das Chlorür, welches man in einer Vorlage sammelt (THENARD); allein dabei bildet sich immer etwas Ferrichlorid. Nach WÖHLER (127) kann man auch sublimirtes Ferrichlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstom reduciren. Man darf aber dabei eine gewisse Temperatur nicht überschreiten, weil sonst auch das Chlorür zu metallischem Eisen reducirt wird.

Das Ferrochlorid bildet eine weisse, blättrige Masse, die aus sechsseitigen Täfelchen besteht (SENARMONT) vom Vol.-Gew. 2·528. Es verflüchtigt sich bei einer über dem Schmelzpunkt des Glases liegenden Temperatur. Beim Erhitzen desselben in Sauerstoff bildet sich Eisenoxyd, und Chlor wird in Freiheit gesetzt. An der Luft oxydirt es sich leicht zu einem Gemisch von Ferrioxyd und -chlorid: $6FeCl_2 + 3O = 2Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3$. Es ist zerfliesslich und leicht lösslich in Wasser und in Weingeist. Mit Wasserdampf bei Rothgluth bildet es magnetisches Oxyd und Chlorwasserstoff: $3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$.

Wenn man die Lösung des Eisens in Salzsäure bei Luftabschluss concentrirt, so scheiden sich bläuliche, durchsichtige, monokline Krystalle von der Zusammensetzung $FeCl_2 + 4H_2O$ und dem Vol.-Gew. 1·93 aus. An der Luft werden dieselben unter Wasseraufnahme grün und zerfliessen allmählich.

Da das Chlorür in Salzsäure weniger löslich ist, als in Wasser, so scheiden sich aus der gesättigten, wässrigen Lösung Krystalle ab, wenn man Chlorwasserstoffgas hineinleitet. Dieselben feinen Nadeln $FeCl_2 + 2H_2O$ fallen aus, wenn man das Chlorür in warmer concentrirter Salzsäure bis zu Sättigung löst.

Die Lösung des Eisenchlorürs, besonders die alkalische, absorbirt Stickoxyd und bildet eine grünbraune Lösung, welche die Verbindung $FeCl_2NO$ enthält. Dieselbe giebt das Stickoxydgas beim Erwärmen leicht wieder ab.

Das wasserfreie Chlorür absorbirt Ammoniakgas (FARADAY) und schwillt dabei zu einem weissen Pulver auf von der Zusammensetzung $FeCl_2(NH_3)_6$. Dieses hinterlässt nach dem Schmelzen bei gelinder Wärme einen krystallinischen Rückstand von $(FeCl_2)_3(NH_3)_2$ (ROGSTADIUS) (80). Wenn man bei Rothgluth Ammoniakgas über das Chlorür leitet, so bildet sich nach FREMY Stickstoffeisen Fe_5N (128).

Das Doppelsalz Ferroammoniumchlorid, $FeCl_2 + NH_4Cl$, krystallisirt aus einem Gemisch der Lösungen, oder, nach HISINGER und BERZELIUS (129), wenn man Eisenfeile mit Salmiaklösung kocht, wobei sich Wasserstoff und Ammoniak entwickeln.

Das in der Medicin angewendete Präparat *Liquor ferri chlorati* wird durch Lösen von 110 Thln. Eisendraht in 520 Thln. Salzsäure, Eindampfen der Lösung, nach Zusatz von 1 Thl. Salzsäure bis zum dicken Brei, Zerreiben der erstarrten Masse oder sofortiges Lösen in Wasser bis zu 1000 Gewichtstheilen dargestellt. Dieses, sowie die *Tinctura ferri chlorati*, eine Lösung von 1 Thl. festem Eisenchlorür in 9 Thln. 70grädigem Weingeist, der auf 250 Thle. 1 Thl. Salzsäure zugesetzt wird, dient äusserlich zum Waschen schlecht heilender Wunden. Sonst findet das Eisenchlorür in der analytischen Chemie als Reduktions- und Absorptionsmittel, in der Technik als Beize in der Zeugfärberei und -Druckerei, zur Extraction von Kupfer u. s. w. Anwendung.

Ferroferrichlorid, $Fe_3Cl_8 + 18H_2O$ oder $FeCl_2 + Fe_2Cl_6$, wird nach LEFORT (130) gebildet, wenn man eine Lösung von Ferroferrioxyd in Salzsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und Kalk eindampft. Der Kalk soll zur Absorption überschüssiger Salzsäure dienen. Die gelben, zerfliesslichen Krystall-

warzen schmelzen bei 45°, verlieren bei 50° Wasser, bei 90° auch Chlorwasserstoff, wobei Sauerstoff aufgenommen wird.

Eisenchlorid, Ferrichlorid, Fe_2Cl_6. Die wasserfreie Verbindung bereitet man durch Ueberleiten von Chlor über Eisenchlorür oder metallisches Eisen. Im letztern Fall tritt Erglühen ein und Ferrichlorid sublimirt. Auch beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über lebhaft glühendes, amorphes Eisenoxyd bildet es sich.

Bei langsamem Erkalten des Dampfes krystallisirt das Chlorid in hexagonalen Tafeln, die im durchscheinenden Licht roth, im reflectirten grün erscheinen. Die Dampfdichte ist von STE. CLAIRE-DEVILLE und TROOST (131) zu 11·37 gefunden. Im Wasserdampf erhitzt, zerfällt das Ferrichlorid in Oxyd und Salzsäure; beim Erhitzen in Sauerstoff entsteht Oxyd und Chlor.

Das Chlorid löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser, indem sich mehrere Hydrate bilden. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich; aber die Lösungen zersetzen sich leicht, besonders unter Einwirkung des Lichtes, indem sich Chlorür bildet.

Mit trocknem Ammoniak bildet das Chlorid eine rothe, wasserlösliche Masse, $Fe_2Cl_6 + 2NH_3$, (H. ROSE) (132). Mit Phosphorpentachlorid bildet es einen braunen Körper, $Fe_2Cl_6 + 2PCl_5$. Wird es in Dämpfen von Königswasser erhitzt, so verbindet es sich mit Nitrosylchlorid zu $Fe_2Cl_6 + 2NOCl$, einem zerfliesslichen, dunkelgefärbten Körper, der bei Luftabschluss ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann (R. WEBER) (133).

Eine Lösung von Ferrichlorid erhält man am besten durch Lösen von Eisen in Salzsäure, Einleiten von Chlor in die Lösung und Eindampfen, bis das überschüssige Chlor verschwunden ist. Man kann die Ferrochloridlösung auch durch Salpetersäure oxydiren.

Die concentrirte Lösung ist dunkelbraun und dickflüssig; beim Verdünnen wird sie gelb und dünnflüssig.

Volumgewicht und Gehalt von Eisenchlorid-Lösungen bei 17·5° (FRANZ).

Vol.-Gew.	§ Fe_2Cl_6	Vol.-Gew.	§ Fe_2Cl_6	Vol.-Gew.	§ Fe_2Cl_6
1·0146	2	1·1746	22	1·3870	42
1·0292	4	1·1950	24	1·4118	44
1·0439	6	1·2155	26	1·4367	46
1·0578	8	1·2365	28	1·4617	48
1·0734	10	1·2568	30	1·4867	50
1·0894	12	1·2778	32	1·5153	52
1·1054	14	1·2988	34	1·5439	54
1·1215	16	1·3199	36	1·5729	56
1·1378	18	1·3411	38	1·6023	58
1·1542	20	1·3622	40	1·6317	60

Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen, besonders wenn sie verdünnt ist. Je nach der Concentration bilden sich Salzsäure und unlösliches Oxychlorid, oder lösliches Ferrihydroxyd.

Eine Lösung, welche $\frac{1}{16}$ § oder weniger Eisenchlorid enthält, zersetzt sich am Licht schon bei 5 bis 6°. Dabei ändert sich die Dichtigkeit. KRECKE (134) hat die hierdurch gekennzeichnete Aenderung der Lösungen untersucht.

Durch Eindampfen der Lösung bis zur Syrupsdicke, wobei man, um die Ausscheidung von Oxychlorid zu vermeiden, etwas Salzsäure zusetzt, erhält man das Hydrat, $Fe_2Cl_6 + 5H_2O$. Leitet man Chlorwasserstoffgas auf die Krystalle,

so verflüssigen sich dieselben unter Absorption des Gases. Beim Abkühlen der Masse erhält man kleine Krystalle, die ein Chlorhydrat des Ferrichlorids zu sein scheinen (SABATIER) (135).

Das Hydrat, $Fe_2Cl_6 + 6H_2O$, erhält man durch Abkühlen einer Lösung vom Vol.-Gew. 1·5 (WITTSTEIN) (136). Beim langsamen Concentriren einer Chloridlösung scheiden sich zuerst Krystalle des Hydrats, $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$, aus. Durch Schmelzen dieser Masse bildet sich $Fe_2Cl_6 + H_2O$.

Die wässrige Ferrichloridlösung löst frisch gefälltes Ferrihydroxyd in grosser Menge zu einer schwarzen Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff, Zink, Zinnchlorür, Kupfer, Nickel, Gold, Platin, Schwefel- und Arsenmetalle etc. reduciren das Chlorid zu Chlorür, indem aus letzteren Chlormetalle werden. Wenn man neutrales Eisenchlorid mit dem gleichen Aequivalent Natriumsulfit in Lösung behandelt, so nimmt das Gemisch eine intensiv blutrothe Färbung an, welche bald verschwindet. Nach BUIGNET entsteht dabei ein Ferrisulfit.

Die weingeistige Lösung entfärbt sich am Licht unter Chlorürbildung, wird aber bei Luftzutritt wieder gelb. So auch die sogen. BESTUCHEFF'sche nervenstärkende Tinctur *(Tinctura ferri chlorati aetherea)*, aus 7·5 Eisenchlorid, 30 Aether und 90 Alkohol bestehend.

Ausser dem eben genannten Präparat findet das Eisenchlorid in der Medicin Anwendung als Blut coagulirendes und dadurch blutstillendes Mittel, ferner zur Darstellung eisenhaltiger Heilmittel. In der Technik findet das Eisenchlorid Anwendung zur Darstellung von Berlinerblau, ferner als Beizmittel, als Chlorationsmittel für Erze, zur Reinigung des Wassers an Stelle von Alaun.

Das Ferrichlorid bildet mit den Alkalichloriden Doppelverbindungen von der Formel $Fe_2Cl_6 + 4MCl + 2H_2O$, welche schon durch Wasser zersetzt werden.

Das Ammonium-Eisenchlorid, $Fe_2Cl_6 + 4NH_4Cl + 2H_2O$, erhielt FRITZSCHE (137) in Form granatrother Krystalle durch langsames Verdunsten der gemischten Lösungen. Nach GENTH (138) erhält man dabei dimorphe Krystalle.

Beim Verdampfen einer mit Eisenchlorid versetzten Salmiaklösung erhält man kubische, orangefarbene Krystalle von Salmiak, deren Farbe von Eisenchlorid herrührt. Ein derartiger Eisensalmiak *(Ammonium muriaticum martiatum)* war lange officinell. Das beim Erhitzen eines Gemisches von Salmiak und Eisenfeilspänen oder Eisenoxyd (Blutstein) sich ergebende Sublimat *(Flores salis ammoniaci martiales)* ist ebenfalls ein mit Eisenchlorid vermischter Salmiak. Die Bereitung des Eisensalmiaks ist schon von BASILIUS VALENTINUS angegeben worden.

Eisenoxychloride existiren in zwei Klassen; die Verbindungen der einen sind unlöslich, die der andern löslich. Die ersteren entstehen durch Oxydation von Eisenchlorürlösungen an der Luft oder von Eisenchlorür durch Salpetersäure, wenn nicht genug Salzsäure zugegen ist (BÉCHAMP) (139). Wenn man eine gesättigte Lösung von Eisenchlorür mit weniger Salzsäure versetzt, als die folgende Gleichung verlangt: $6FeCl_2 + 6HCl + 2HNO_3 = 3Fe_2Cl_6 + 4H_2O + 2NO$ und die erforderliche Salpetersäure der auf 100° erwärmten Lösung nach und nach hinzusetzt, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die schwarze Flüssigkeit wird gelb, und es scheidet sich ein in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Die Zusammensetzung dieser basischen Ferrichloride ist verschieden, je nach der angewandten Temperatur und je nach der Menge Salzsäure.

Wenn man eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid längere Zeit im Kochen erhält, so scheidet sich ein gelbes, unlösliches Oxychlorid aus, welches, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $2Fe_2Cl_6 + 25Fe_2O_3 + 41H_2O$ zeigt (BÉCHAMP).

Lösliche basische Ferrichloride entstehen durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Eisenchloridlösung. Nach ORDWAY (140) kann sich dabei die Verbindung $Fe_2Cl_6 + 23Fe_2O_3$ bilden. BÉCHAMP (139) hat die Flüssigkeit untersucht, die man durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Salzsäure erhält, bis dieses sich nicht mehr rasch auflöst, und deren Zusammensetzung zu $Fe_2Cl_6 + 5Fe_2O_3$ gefunden. Nach längerem Digeriren lösen sich neue Mengen Eisenhydroxyd, und BÉCHAMP hat auf diese Weise Flüssigkeiten erhalten, die auf 1 Mol. Eisenchlorid 6, 8 und 10 Mol. Fe_2O_3 enthielten. Alle diese Lösungen konnten bei 40° zur Trockne verdampft werden und hinterliessen lösliche Rückstände. Noch oxydreichere Lösungen bis zu $Fe_2Cl_6 + 20Fe_2O_3$ geben beim Verdampfen Rückstände, die sich nicht mehr völlig lösten.

Aus den löslichen Oxychloriden wird durch Ammoniak chlorfreies Hydroxyd gefällt, während man den unlöslichen durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit das Chlor nicht völlig entziehen kann.

Das Eisenoxyd dieser Oxychloride kann auch durch Chromoxyd ersetzt werden (BÉCHAMP). Neutrale Eisenchloridlösung löst langsam frisch gefälltes Chromhydroxyd. BÉCHAMP erhielt eine Lösung von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_3 + 4Cr_2O_3$.

Umgekehrt löst Eisenhydroxyd sich in verdünnten Chromchloridlösungen. BÉCHAMP hat Lösungen von $1Cr_2Cl_6$ mit 3, bezw. 9 und 15 Fe_2O_3 analysirt.

Brom- und Jodverbindungen.

Eisenbromür, Ferrobromid, $FeBr_2$. Wenn man Bromdampf über glühendes, im Ueberschuss vorhandenes Eisen leitet, so bildet sich eine gelbe Masse von Ferrobromid (LIEBIG) (141). In der Kälte und bei Abwesenheit von Wasser greift Brom das Eisen nicht an. Das Bromür ist löslich in Wasser. Aus der grünen Lösung krystallisiren kleine Tafeln, $FeBr_2 + 6H_2O$. Das wasserfreie Bromür zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft in sublimirendes Bromid und Eisenoxyd.

Eisenjodür, Ferrojodid, FeJ_2, bildet sich unter Wärmeentwicklung, wenn man ein Gemisch von Eisen und Jod rasch erhitzt. Schon beim Zusammenreiben von Eisenfeilspänen und Jod tritt Verbindung ein. Die graue, blättrige Masse schmilzt bei Rothgluth und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. Durch Digeriren von 1 Thl. Eisenfeilspäne mit 3—4 Thln. Jod und Wasser erhält man eine Lösung von Eisenjodür. Das wasserfreie, weisse Jodür ist zerfliesslich; aus der Lösung kann ein hellgrünes Hydrat, $FeJ_2 + 4H_2O$, erhalten werden. Die wässrige Lösung wird beim Verdampfen sehr leicht unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt. Dieselbe löst leicht Jod auf. Durch Zusatz von 1 Mol. Jod zu 3 Jodür erhält man eine braune Lösung, die mit Kaliumcarbonat versetzt. Jodkalium und magnetisches Hydroxyd liefert, so dass man in der Lösung Jodür-Jodid, $FeJ_2 + Fe_2J_6$, annehmen darf.

Das Eisenjodür wird zur Darstellung der Alkalijodide verwendet. Ferner findet es Anwendung in der Medicin. *Ferrum jodatum* wird nach der deutschen Pharmakopöe durch Erwärmen von 3 Thln. Eisenfeile, 8 Thln. Jod und 18 Thln. Wasser, Filtriren und Concentriren der Flüssigkeit hergestellt. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Lösung wird gewöhnlich Jodeisensyrup *(Syrupus ferri jodati)* durch Digeriren von 2 Thln. Eisen, 4 Thln. Jod, 30 Thln. Wasser, Filtriren, Versetzen mit 60 Thln. Zucker, Erwärmen, Eindampfen auf 100 Thle. bereitet, oder es wird trocknes, zuckerhaltiges Jodeisen *(Ferrum*

jodatum saccharatum) durch Eindampfen der Lösung des *Ferrum jodatum* mit 40 Thln. Milchzucker hergestellt.

Eisenbromid, Ferribromid, Fe_2Br_6, bildet sich in Form dunkelrother Krystalle beim Erhitzen von Eisen in überschüssigem Bromdampf. Bei Luftabschluss erhitzt, sublimirt es, wobei aber ein Theil sich zersetzt. An der Luft zerfliesst es. Die durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Bromwasserstoffsäure erhaltene Lösung scheidet beim Eindampfen unlösliche, basische Bromide aus. Auch durch Lösen von Ferrihydroxyd in Eisenbromidlösung bilden sich solche Verbindungen.

Eisenjodid, Ferrijodid, Fe_2J_6, ist nicht genau bekannt. Eisenhydroxyd löst sich in Jodwasserstoffsäure; aber die braune Lösung giebt keine Krystalle.

Verbindungen mit Stickstoff, Phosphor und Arsen.

Stickstoffeisen, Eisennitrid. Wenn Eisen in Ammoniakgas geglüht wird, so nimmt es, wie schon BERTHOLLET (142) beobachet hat, bei gewissen Temperaturgraden an Gewicht zu um 12 bis 13§ und wird dabei sehr spröde, indem sich Stickstoffeisen bildet.

Fein zerteiltes Eisen, aus Ferrooxalat oder durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoff hergestellt, nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei anhaltendem Erhitzen in Stickstoff um etwa 2§ an Gewicht zu [GEUTHER und BRIEGLEB (143); ROGSTADIUS (144)]. Dem Stickstoffeisen sind von verschiedenen Forschern verschiedene Formeln zuertheilt worden.

Nach STAHLSCHMIDT (145) erhält man ein einheitliches Produkt von der Zusammensetzung Fe_2N (oder Fe_4N_2, Tetraferrammonium), wenn man Ferro- oder Ferrichlorid bis unter Rothgluth in trocknem Ammoniakgas erhitzt. Es bildet eine silberweisse Masse vom Vol.-Gew. 5.0 dessen Pulver in einer Gasflamme mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Im Wasserstoffstrom erhitzt, hinterlässt es reines, sehr weiches Eisen vom Vol.-Gew. 6·03. Das Eisennitrid ist magnetisch, rostet leicht an der Luft, löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd, in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoff, Stickstoff, Ferrosulfat und Ammoniumsulfat, in Salzsäure unter Bildung von Ferrochlorid, Salmiak und Wasserstoff. Im Wasserdampf geglüht, bildet es Ammoniak und schwarzes, magnetisches Oxyd. Auf Rothgluth erhitzt, wird es zersetzt.

Man nahm früher an, der Stickstoff sei ein nothwendiger Bestandtheil des Stahls. Ohne dies näher zu untersuchen, sei erwähnt, dass FREMY im Stahl ein Carbonitrid annimmt, da Stahl beim Erhitzen im Wasserstoffstrome nicht, wie die Ferronitride, Ammoniak liefert.

SILVESTRI (146) hat ein Ferronitrid von der Formel Fe_5N_2 als silberglänzenden Ueberzug gewisser Laven des Aetna gefunden. Man kann diesen Körper künstlich darstellen, indem man Lava erst in Chlorwasserstoff, dann in Ammoniakgas erhitzt.

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von einem Ferrosalz und Salmiak scheidet sich ein glänzender oder schwammiger Körper aus, der nach KRÄMER (147) ein Eisennitrid mit 1·5§ Stickstoff ist, nach MEIDINGER (148) eine Eisen-Ammoniumlegirung. Der Körper verbreitet den Geruch von Ammoniak und entwickelt in siedendem Wasser Wasserstoff.

Eisenphosphid. Ein solcher Körper wurde schon 1780 von J. C. F. MEYER (149) und später von BERGMAN (150) beobachtet, welche Chemiker denselben anfangs für ein neues Metall ansahen *Hydrosiderum*, Wassereisen. Man hat dann verschiedene Eisen-Phosphide beschrieben. Nach C. FREESE (151) giebt es deren drei, Fe_3P_4, FeP und Fe_2P. Die Eisenphosphide sind nicht magnetisch und fast unschmelzbar. Von kalter Salzsäure werden sie nicht, von siedender langsam angegriffen, wobei $\frac{3}{8}$ des Phosphors Phosphorsäure, $\frac{5}{8}$ Phosphorwasserstoff bilden. Salpetersäure und Königswasser oxydiren dieselben bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Verbindung Fe_3P_4 stellte H. ROSE (152) durch Erhitzen von Schwefeleisen (Pyrit) in Phosphorwasserstoffgas dar. Man erhält dieselbe nach FREESE auch durch Erhitzen von reducirtem Eisen oder Eisenchlorür oder Magnetkies im Phosphorwasserstoff. Dies Phosphid bildet ein bläulich graues Pulver vom Vol.-Gew. 5·04, das beim Erhitzen verbrennt. Wenn es in Wasserstoff oder Kohlenoxydgas erhitzt wird, so verliert es Phosphor und geht anscheinend in FeP über.

Letzteres Phosphid entsteht auch, wenn man Ferrosulfid FeS im Phosphorwasserstoffstrom

erhitzt (FREESE). Die Reaction $FeS + PH_3 = FeP + H_2S + H$ geht sehr langsam vor sich. Auch durch Ueberleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Phosphordampf über glühendes Eisenoxyd oder durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Ferrichlorid (H. ROSE) erhält man denselben Körper. Dies Phosphid, eine schwarze krystallinische Masse, verbrennt, an der Luft erhitzt, zu einem Ferro-Ferriphosphat ohne Abgabe von Phosphor. Salpetersäure und Salzsäure, sowie Jod sind ohne Einwirkung darauf.

Das Phosphid Fe_2P bildet sich auf mannigfache Art. Um es rein zu erhalten, behandelt man nach FREESE 7 Thle. wasserfreies Ferriphosphat mit 1 Thl. Russ im Tiegel bei Weissgluth, wobei eine Schicht Kochsalz das Gemisch vor Oxydation schützt. Die Schmelze wird dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und es bleibt das Phosphid als graue krystallinische, nicht magnetische Masse vom Vol.-Gew. 5·74 zurück. Dieser sehr stabile Körper wird beim Erhitzen in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlensäure nicht verändert. FREESE glaubt, dass dasselbe in dem phosphorhaltigen Roheisen enthalten sei.

Ein Phosphid Fe_3P bildet sich nach HVOSLEF (153), wenn man das Phosphid Fe_2P unter einer Boraxschicht erhitzt. Dasselbe hat das Vol.-Gew. 6·28, ist spröde, magnetisch und leichter schmelzbar als die übrigen Eisenphosphide.

Metallisch glänzende Prismen, deren Zusammensetzung sich der Formel Fe_5P_2 nähert, werden im Hochofen beim Schmelzen eines Eisenerzes mit natürlichem Calciumphosphat erhalten. Sie werden in der Fabrikation von Natriumphosphat gebraucht.

SCHENK (154) beschreibt ein Eisenphosphid Fe_3P_2. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphor auf ein Gemisch von Kalihydrat auf Ferrosulfat, also wohl durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf das Eisensalz. Das gefällte Ferrohydroxydul hat eine dunkle Farbe. Der Niederschlag wird mit siedender Kalilauge gewaschen, dann mit Salzsäure, um Phosphor bezw. Eisenoxyd zu beseitigen. Das Phosphid entzündet sich schon unterhalb 100°.

Nach STRUVE (155) entsteht eine graue Masse Fe_4P_3, wenn man Ferriphosphat im Wasserstoffstrome auf Weissgluth erhitzt. Dieselbe wird von Salzsäure nur sehr langsam angegriffen, wobei sich Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure bilden.

Eine Verbindung FeP_8 hat SIDOT (156) durch Erhitzen von Eisendraht in Phosphordampf erhalten. Im Innern der Masse befinden sich orthorhombische Krystalle, die magnetisch sind und leicht schmelzen.

Eisenarsenide. Verbindungen von Eisen mit Arsen, weisse sehr spröde Masse, erhält man direkt durch Glühen von Arsen mit Eisen bei Luftabschluss. Dieselben sind wenig untersucht, genauer dagegen die in der Natur vorkommenden.

Arsenikalkies (Löllingit), $FeAs_2$, findet sich in silberweissen, bis stahlgrauen rhombischen Prismen vom Vol.-Gew. 7·22, u. a. besonders bei Reichenstein in Schlesien. Arsenkies, Arsenopyrit oder Mispickel enthält auch Schwefel, $Fe_2As_2S_2$, kommt ziemlich häufig in silberweissen bis grauen, kurzen, rhombischen Säulen und amorph vor. Härte 5·5, Vol.-Gew. 6·12. Das Mineral ist vor dem Löthrohr schmelzbar, wobei Arsendämpfe entwickelt werden.

Verbindungen mit Kohlenstoff, Bor und Silicium.

Kohlenstoffeisen. Das Eisen verbindet sich in hoher Temperatur leicht mit Kohlenstoff, und diese Verbindungen sind der charakteristische Bestandtheil der verschiedenen Arten Gusseisen und Stahl.

Die Verbindung Fe_8C findet sich nach GURLT (159) oft oktaedrisch krystallisirt im grauen Gusseisen. Vol.-Gew. 7·15.

Das Carbonid Fe_4C ist durch Schmelzen eines innigen Gemisches von Eisen und dem gleichen Gewicht Kohle als schmelzbare, spröde Masse dargestellt worden (FARADAY und STODART) (158).

BERTHIER (159) hat die Verbindung FeC durch Einwirkung von Brom oder Jod auf Gusseisen erhalten.

Die Verbindung Fe_2C_3 ist durch Glühen von Berlinerblau bei Luftabschluss dargestellt worden. Das schwarze Pulver ist pyrophorisch. Beim Verbrennen entsteht Kohlensäure und Eisenoxyd. Nach ROBIQUET ist dasselbe indessen ein Gemisch.

FeC_2 bildet sich in analoger Weise aus Ferrocyanwasserstoffsäure oder Ferrocyanammonium (BERZELIUS) und ist auch durch Schmelzen von Blutlaugensalz und Auslaugen des entstandenen Cyankaliums durch Wasser dargestellt worden (RAMMELSBERG) (160). Schwarzes pyrophorisches Pulver.

Das Carbonid FeC_3 hat KARSTEN (161) zugleich mit Graphit durch Einwirkung verdünnter Säure auf graues Gusseisen erhalten. Es ist magnetisch.

Auch durch Ueberleiten gasförmiger Kohlenwasserstoffe oder von Kohlenoxyd über glühendes Eisen wird dieses kohlenstoffhaltig.

Boreisen hat FREMY durch Glühen von Eisen in einem Strome von Borchloriddampf krystallisirt erhalten (162). LASSAIGNE (163) (wahrscheinlich auch ARFVEDSON) hat ein solches durch Reduction von Eisenborat mittelst Wasserstoff dargestellt. Es ist ein harter, silberweisser Körper, der sich in siedendem Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Borsäure zersetzt.

Siliciumeisen bildet sich, wenn Eisen mit Kieselsäure und Kohle geschmolzen wird; auch, wenn reines Eisen in einem Thontiegel geschmolzen wird (BOUSSINGAULT) (164). FREMY hat FeSi in Form sehr harter, kleiner Oktaëder von gelbgrauer Farbe erhalten durch andauerndes Behandeln von rothglühendem Eisen mit Chlorsiliciumdampf, wobei das Siliciumeisen sublimirt.

Durch Erhitzen von Ferrochlorür-Chlornatrium, Silicium, Natrium und Flussspath hat HAHN (165) einen Regulus von der Zusammensetzung Fe_2Si erhalten. Die weisse, spröde Masse hat das Vol.-Gew. 6·611 und ist gepulvert in Salzsäure loslich. Ein anderes Siliciumeisen, $(Fe_{10}Si_9)$, vielleicht ein Gemenge von FeSi und Fe_2Si, entsteht nach HAHN beim Schmelzen von Eisenchlorür-Chlornatrium, Kieselfluornatrium und Natrium in stärkster Weissgluth.

Sauerstoffhaltige Salze.

A. Ferrosalze, Eisenoxydulsalze.

1. Ferrochlorat, chlorsaures Eisenoxydul, bildet sich durch doppelte Zersetzung von Bariumchlorat und Ferrosulfat. Bei Siedetemperatur zersetzt die Lösung sich in Eisenchlorid und Ferrichlorat (WÄCHTER) (166).

2. Ferroperchlorat, überchlorsaures Eisenoxydul, wird in analoger Weise wie das vorhergehende dargestellt. Durch Verdampfen der Lösung von Eisen in Ueberchlorsäure erhält man kleine grünliche Nadeln von der Zusammensetzung $FeClO_4 + 6H_2O$ (ROSCOE) (167). Aus der Lösung scheidet sich an der Luft allmählich ein basisches Perchlorat ab.

3. Ferrobromat, bromsaures Eisenoxydul. Ferrosulfatlösung wird durch Kaliumbromat gefällt. Der rothbraune Niederschlag löst sich in viel Wasser. Nach RAMMELSBERG (168) ist dies weiter nichts, als ein basisches Ferrisulfat, und die Lösung enthält freies Brom. Um das Ferrobromat darzustellen, behandelt man Ferrocarbonat mit Bromsäure. Beim Abdampfen der Lösung ergeben sich regelmässige Oktaeder. Das Salz ist wenig beständig und bildet leicht basisches Ferrisalz.

4. Ferrojodat, jodsaures Eisenoxydul. Wenn man Eisen in Jodsäure bei Siedehitze löst, so entsteht alsbald ein weisser Niederschlag. Aus einer Eisenvitriollösung fällt Kaliumjodat einen gelbweissen Niederschlag, der in überschüssigem Ferrosulfat löslich ist. In der Wärme fällt aus dieser Lösung ein basisches Ferrijodat, während Jod in Freiheit gesetzt wird (RAMMELSBERG) (169).

5. Ferronitrat, salpetersaures Eisenoxydul, wird nach ORDWAY (170) durch Lösen von Eisensulfür in Salpetersäure von geringerer Dichtigkeit als 1·12 erhalten. Der Körper ist wenig beständig. Jedoch kann man die Lösung bei etwa 60° eindampfen. Wenn man die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus der Mutterlauge herausnimmt, so wandelt sie sich rasch in basisches Ferrinitrat um. Die Zusammensetzung ist $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$.

Auch durch doppelte Zersetzung von Ferrosulfat und Bariumnitrat bildet sich das Salz. Durch Lösen von Eisen in Salpetersäure entsteht dasselbe nur, wenn die Säure sehr verdünnt ist. Der dabei frei werdende Wasserstoff reducirt dabei

aber einen Theil Salpetersäure zu Ammoniak, und das entstandene Ammoniumnitrat verbindet sich mit dem Ferronitrat zu einem Doppelsalz.

Beim Kochen verwandelt sich dieses Salz in unlösliches basisches Nitrat. Es ist sehr löslich. Bei 0° löst es sich in der Hälfte seines Gewichtes Wasser, bei 25° in einem Drittel.

6. Ferrohyposulfit, unterschwefligsaures Eisenoxydul. Wenn Eisen mit wässriger schwefliger Säure bei Luftabschluss zusammengebracht wird, so löst es sich, abgesehen von einigen schwarzen Flocken, zu einem Gemisch von Ferrosulfit und -hyposulfit:

$$2Fe + 3SO_2 = FeSO_3 + FeS_2O_3.$$

Beim Eindampfen ohne Luftzutritt scheidet sich zunächst das Sulfit aus; die Mutterlauge giebt im Vacuum kleine Krystalle von Hyposulfit, die gewöhnlich durch etwas Schwefel und Eisenvitriol verunreinigt sind (Berthelot) (171), Fordos und Gélis (172), Vogel (173). Koene (174) verdunstet die Lösung im Vacuum und extrahirt aus dem Salzgemisch das Hyposulfit mittelst 90 proc. Weingeist. Die Lösung, in der dabei eine geringe Oxydation eingetreten ist, bleibt einige Zeit mit Eisendraht in Berührung und wird dann im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Rammelsberg (175) hat durch Zersetzung von Eisenvitriol mit Bariumhyposulfit und Verdunsten des Filtrats kleine grüne Krystalle des Ferrohyposulfits erhalten, aber verunreinigt durch ein basisches Sulfat.

An der Luft oxydiren sich die grünlich blauen Krystalle des Hyposulfits leicht und verwandeln sich in eine ockrige Masse.

7. Ferrosulfit, schwefligsaures Eisenoxydul. Die wie vorhin erhaltene Lösung, scheidet, wie bemerkt, beim Eindampfen zunächst Krystalle von Ferrosulfit aus. Noch Fordos und Gélis (172) haben dieselben die Zusammensetzung $FeSO_3 + 3H_2O$, nach Koene (174) $2(FeSO_3) + 5H_2O$. Beim Erhitzen geht Wasser und dann (bei 250°) schweflige Säure fort. Das Salz löst sich wenig in reinem Wasser, leicht in wässriger schwefliger Säure.

8. Ferrohyposulfat, unterschwefelsaures Eisenoxydul, wird durch Zersetzen von Eisenvitriollösung mit der aequivalenten Menge Bariumhyposulfat erhalten. Durch Verdunsten des Filtrats bei niedriger Temperatur erhält man kleine bläulich grüne Prismen von der Zusammensetzung $FeS_2O_6 + 5H_2O$, die in Weingeist nicht, in Wasser leicht löslich sind. Beim Kochen der wässrigen Lösung geht das Salz in Ferrosulfat über (Heeren) (176).

9. Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol.

Dies Salz bildet sich bisweilen in Eisengruben durch Oxydation von Schwefeleisen. Man stellt es dar durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Mit concentrirter Säure ist die Reaktion langsam, in der Wärme bildet sich das Sulfat unter Entwicklung von schwefliger Säure. Da das Ferrosulfat sich sehr leicht oxydirt, so muss man bei der Bereitung die atmosphärische Luft ausschliessen.

Die durch Verdampfen der wässrigen Lösung erhaltenen blaugrünen Krystalle (schräge Prismen des monoklinen Systems) enthalten 7 Mol. Krystallwasser. Bei 100° verlieren dieselben 6 Mol. Das letzte Molecul Wasser geht erst bei 300° fort. Das wasserfreie Salz bildet ein weisses Pulver. Bei stärkerem Erhitzen entweicht schweflige Säure, und es bildet sich Ferrisulfat, welches bei noch höherer Temperatur sich in Eisenoxyd (Kolkothar) und Schwefelsäureanhydrid zerlegt.

Eisenvitriol löst sich leicht in Wasser. 100 Thle. Wasser lösen

bei 10°	60·9	Thle. $FeSO_4 + 7aq$
„ 15°	70	„ „
„ 25°	114·94	„ „
„ 46°	227·27	„ „
„ 60°	263·15	„ „
„ 84°	270·27	„ „
„ 90°	370·37	„ „
„ 100°	333·33	„ „

In Eisessig und absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich. Alkohol von 50° Tr. löst etwa 3 Grm. im Liter. Aus der wässrigen Lösung wird durch Alkohol das Salz mit 7 Mol. Wasser gefällt.

Ferrosulfat absorbirt Stickoxyd, indem die grüne Lösung braun wird. Es bildet sich dabei eine chemische Verbindung, die man allerdings durch Abdampfen, selbst im Vacuum, nicht isoliren kann, wohl aber, wenn man die Lösung mit Alkohol versetzt und der Kälte aussetzt. Es scheiden sich dann kleine braune Krystalle aus, die an der Luft leicht veränderlich sind. Diese Verbindung ist wahrscheinlich auch die Ursache der violetten Färbung, die man erhält, wenn man Eisenvitriolkrystalle mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und ein Nitrat zusetzt. Auf diese Weise wird bekanntlich Salpetersäure qualitativ nachgewiesen.

Eisenvitriol ist trimorph. Wenn man eine übersättigte Lösung desselben mit einem Zinksulfatkrystall berührt, so krystallisiren rhombische Säulen des Eisenvitriols aus, welche mit Zinkvitriol isomorph sind. Nimmt man dagegen einen Kupfervitriolkrystall, so scheiden sich trikline Krystalle des Hydrats $FeSO_4 + 5H_2O$ aus (Lecoq de Boisbaudran).

Das Hydrat $FeSO_4 + 1H_2O$ bildet sich, wenn man Eisenvitriol bis auf 140° erhitzt; es verliert sein Wasser bei 280° (Mitscherlich) (177).

Das Hydrat $FeSO_4 + 2H_2O$ erhält man nach v. Bonsdorff, indem man eine gesättigte Lösung von Eisenvitriol allmählich mit conc. Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit ein Vol.-Gew. von 1·33 erlangt hat. Beim Verdampfen krystallisirt zunächst Sulfat mit 7 Mol. Wasser, dann Sulfat mit 4 Mol. Wasser, dann ein saures Sulfat $2FeSO_4H_2SO_4 + 6H_2O$, schliesslich das Sulfat mit 2 Wasser (178).

Das Hydrat $FeSO_4 + 3H_2O$ bildet sich beim Verdampfen einer stark mit Schwefelsäure angesäuerten Vitriollösung als weisse Kruste (Kühn) (179). Auch wenn man Vitriol in heisser Salzsäure löst, erhält man beim Erkalten neben dem 7fach gewässerten Salz Krystalle mit 3 Mol. Wasser (Kane) (180).

Das Hydrat $FeSO_4 + 4H_2O$ scheidet sich aus, wenn man eine Eisenvitriollösung bei 80° krystallisiren lässt (Regnault) (181).

Das Hydrat $FeSO_4 + 6H_2O$ entsteht, wenn man die Lösung von Eisenvitriol in concentrirter Salzsäure mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Dabei krystallisirt zunächst das Chlorid Fe_2Cl_4 aus, und die Mutterlauge liefert Sulfatkrystalle mit 6 Mol. Wasser.

Saures Ferrosulfat (oder Ferropyrosulfat). Ausser dem oben genannten, bei der Bereitung des zweifach gewässerten Sulfats entstehenden giebt es noch das Salz FeS_2O_7. Es ist ein weisses Pulver, das sich ausscheidet, wenn man eine gesättigte Eisenvitriollösung mit dem 9fachen Volumen conc. Schwefelsäure versetzt.

Doppelsalze: 10. Ammoniumferrosulfat, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, erhält man, wenn man die Lösung eines Gemisches beider Salze in aequivalentem

Verhältniss krystallisiren lässt, oder wenn man eine gesättigte Eisenvitriollösung mit einer concentrirten Salmiaklösung behandelt, wobei in der Mutterlauge der ersten Krystallisation ein Doppelchlorid bleibt. Das Doppelsulfat bildet hellgrüne durchsichtige Krystalle, die sich an der Luft unveränderlich halten. Das Molecular-Gewicht dieses Salzes, 392, ist gerade das siebenfache des Eisens, 56.

11. Thonerdeferrosulfat, $FeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Dieser Körper gehört zu den Alaunen. Man erhält denselben durch Mischen von Lösungen aequivalenter Mengen Eisenvitriols und Thonerdesulfats.

Doppelsulfate mit Kalium, Natrium und Zink s. bei diesen Metallen.

12. Ferroselenit, selenigsaures Eisenoxydul ($FeSeO_3$), ist, durch doppelte Zersetzung gebildet, ein weisser Niederschlag, der an der Luft grau, dann gelb wird. Frisch gefällt, wird er durch Salzsäure zersetzt, wobei Eisenchlorid, selenige Säure und Selen entstehen.

Ein saures Salz wird durch Lösen des vorhergehenden in seleniger Säure erhalten (Berzelius). Dasselbe ist in Wasser wenig löslich; beim Erhitzen desselben scheidet sich ein brauner Niederschlag von Selenit, Eisenoxyd und Selen aus.

13. Ferroseleniat, selensaures Eisenoxydul, $FeSeO_4 + 7H_2O$, hat Wohlwill (182) durch Lösen von Eisen in verdünnter Selensäure dargestellt. Es verliert beim Erwärmen das Krystallwasser. Je nach der Temperatur krystallisirt es in verschiedenen Formen.

14. Ferrotellurit, tellurigsaures Eisenoxydul, durch doppelte Zersetzung erhalten, graugelbe Flocken (Berzelius).

15. Ferrotellurat, tellursaures Eisenoxydul. Weisser Niederschlag, der an der Luft grünlich, dann rostfarben wird.

16. Ferrohypophosphit, unterphosphorigsaures Eisenoxydul, $Fe(PO_2H_2)_2 + 6H_2O$, bildet sich beim Auflösen von Eisen in unterphosphoriger Säure unter Wasserstoff-Entwicklung (H. Rose) (183), sowie durch doppelte Zersetzung von Eisenvitriol mit Bariumhypophosphit. Grüne Oktaeder.

17. Ferrophosphit, phosphorigsaures Eisenoxydul, wird als weisser Niederschlag durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit phosphorigsaurem Ammoniak erhalten. Derselbe oxydirt sich sehr leicht, giebt beim Erhitzen in der Retorte unter Feuererscheinung Wasserstoff aus und hinterlässt dabei Ferropyrophosphat (H. Rose).

18. Ferrophosphat, phosphorsaures Eisenoxydul. Das normale Orthophosphat kommt als Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$ in der Natur vor. Dies Mineral bildet blaue, monokline Säulen vom Vol-Gew. 5·6 bis 6·6, Härte 1·5 bis 2. Es kommt auch in faserigen und erdigen Massen vor, oft zusammen mit Raseneisenerz in Torfmooren, in fossilen Knochen u. s. w.

Aus einer Eisenvitriollösung wird durch Natriumphosphat ein weisser Niederschlag gefällt, der an der Luft graublau wird. Dieses ist nach Debray (184) das zweibasische Phosphat $Fe_2H_2(PO_4)_2 + 3H_2O$. Dasselbe entsteht auch beim Kochen von Phosphorsäurelösung mit Eisen; nach einiger Zeit fällt das Salz in farblosen Nadeln aus. Auch durch Kochen einer Eisenvitriollösung mit Magnesiumphosphat wird es erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak. Wird dies Phosphat mit Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 250° erhitzt, so bildet sich das dreibasische in kleinen dunkelgrünen Krystallen; ebenso, wenn der durch Fällen mit Natriumphosphat erhaltene Niederschlag lange Zeit hindurch auf 60 bis 80° erwärmt wird.

Das einbasische Phosphat $FeHPO_4$ entsteht nach Scheele durch Lösen von Eisen in Phosphorsäure. Erlenmeyer (185) hat durch Einwirkung concentrirter (48proc.) Phosphorsäure auf fein vertheiltes Eisen eine grünlich gefärbte Lösung erhalten, in der Wasser einen weissen Niederschlag hervorbrachte. Beim Concentriren der Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre scheiden sich kleine

Krystalle von der Zusammensetzung $FeHPO_4 + H_2O$ aus, die sich an der Luft leicht oxydiren.

Das durch Fällen von Eisenvitriollösung mit Dinatriumphosphat erhaltene blau gewordene *Ferrum phosphoricum* wird in Pulver und Pillenform als Heilmittel bei Blutleiden gebraucht.

19. Ammoniumferrophosphat, $NH_4FePO_4 + H_2O$, wird durch Mischen von Eisenchlorür, Dinatriumphosphat und Ammoniak als grünlicher, flockiger, in der Wärme dicht werdender Niederschlag erhalten. Derselbe ist in Wasser auch bei Siedehitze völlig unlöslich, in verdünnten Säuren leicht, wenn wasserfrei schwierig löslich.

20. Ein natürlich vorkommendes Doppelsalz, welches Ferrophosphat enthält, ist der Triphyllin, ein Ferro-Mangano-Lithiumphosphat, graugrün, vom Vol.-Gew. 3·5. Härte 5, rhombisch krystallisirend. Ein ähnliches Phosphat, welches auch Magnesium enthält, ist der Tetraphyllin.

21. Ferropyrophosphat, $Fe_2P_2O_7$, wird aus Ferrosalzen durch Natriumpyrophosphat als weisser, an der Luft bald grün, dann braun werdender Niederschlag gefällt (SCHWARZENBERG) (186).

22. Ferroarsenit, arsenigsaures Eisenoxydul, $Fe_3(AsO_3)_2$(?), Eisenvitriollösung wird durch arsenigsaures Ammoniak gefällt, indem sich ein grünweisser, nicht gelb färbender Niederschlag ausscheidet, der in wässrigem Ammoniak mit grüngelber Farbe löslich ist (WITTSTEIN) (187). Frisch gefälltes Eisenhydroxydul löst sich in einer wässrigen Lösung von arseniger Säure.

23. Ferroarseniat, arsensaures Eisenoxydul. Eisenvitriol giebt mit arsensaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach CHEVENIX $Fe_3(AsO_4)_2 + 6H_2O$ ist. Das Salz löst sich in Ammoniak zu einer grünen, sich bald zersetzenden Flüssigkeit (WITTSTEIN). Ein Ferroarsenat ist das Mineral Symplesit.

24. Ferrocarbonat, kohlensaures Eisenoxydul, $FeCO_3$, kommt als Spatheisenstein in der Natur vor. Dies, im hexagonalen System krystallisirende Mineral, ist von SÉNARMONT (188) künstlich dargestellt worden durch Erhitzen von kohlensaurem Kalk und Eisenchlorür oder von Natriumbicarbonat und Eisenvitriol in geschlossenen Röhren auf 150 bis 180°. Beim Erhitzen giebt es Kohlensäure und Kohlenoxyd aus. Nach DÖBEREINER (189) bleibt dabei $3FeO + Fe_2O_3$ zurück, nach GLASSON (190) $4FeO + Fe_2O_3$. An der Luft wandelt es sich allmählich in Eisenhydroxyd um.

Durch Fällen von Ferrosalzlösungen mit Alkalicarbonat erhält man wasserhaltiges Ferrocarbonat als flockigen weissen Niederschlag, der sich an der Luft rasch unter Abgabe von Kohlendioxyd schmutzig grün färbt und allmählich in Ferrohydroxyd übergeht. Durch Fällen bei Siedehitze unter Ausschluss der Luft kann man die Zersetzung vermeiden. Der Niederschlag löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser. Die Lösung lässt bei Berührung mit Luft aber bald Ferrohydroxyd ausfallen. Neutrale Alkalicarbonate und die Erdalkalicarbonate rufen einen Niederschlag in der Lösung hervor, indem sich Bicarbonate bilden.

25. Ferroborat, borsaures Eisenoxydul. Das durch doppelte Zersetzung dargestellte Salz ist ein hellgelbes Pulver, vor dem Lötrohr schmelzbar, nach TÜNNERMANN (191) grün, das beim Auswaschen seine Borsäure nach und nach verliert.

Unter den Incrustationen, welche die borsäurehaltigen Lagoni Toscanas an den Uferwänden absetzen, hat BECCHI (192) ein okergelbes erdiges Eisenborat gefunden, das er Lagonit genannt hat, und dem er die Formel giebt: $2FeO\,3BoO_3 + 3H_2O$.

26. Ferrosilicate. Diese, sowie Ferrisilicate, kommen häufig in der Natur vor, besonders in Gestalt von Doppelsilicaten. Der Gehalt derselben an den ver-

schiedenen Basen ist bisweilen wechselnd, wenn auch die Summe der Basen in Bezug auf die Menge Kieselsäure constant ist.

Das vierbasische Ferrosilicat, $4FeO, SiO_2$, hat SCHERER durch anhaltendes starkes Erhitzen von Roheisen an der Luft erhalten. Es bildet sich dabei Eisenoxyd, Kohlenoxyd, schweflige Säure und das vierbasische Silicat.

Das zweibasische Silicat, $2FeO, SiO_2$, oder orthokieselsaure Eisenoxydul Fe_2SiO_4, hat man in Hochofen und bei der Raffination des Rohkupfers in der gleichen Krystallform erhalten. Durch Salzsäure wird Kieselsäure abgeschieden. In der Natur kommt es als Fayalit vor. Die von RAMMELSBERG (193) untersuchten dunkelgrünen, krystallinischen Körner von der Insel Fayal sind magnetisch, werden von Stahl geritzt und erhalten ausser dem Ferrosilicat noch Thonerde, Kupferoxyd, Schwefeleisen und Spuren von Kalk.

Hyalosiderit ist ein ähnliches Silicat, in welchem aber ein Theil Eisenoxydul durch Magnesia ersetzt ist. Nach WALCHNER (194) ist das braunrothe Mineral vom Kaiserstuhl im Breisgau $4MgO, 2FeO, 3SiO_2$ mit geringen Mengen Kali und Thonerde. Als Chlorophaeit hat MAC CULLOCH ein gelbgrünes Ferrosilicat vom Vol.-Gew. 2·02 beschrieben, welches in schottischen Basalten vorkommt. FORCHHAMMER hat in den vulkanischen Felsen der Faröer ein ähnliches olivengrünes Mineral vom Vol.-Gew. 1·809 entdeckt, dem er die Formel $FeO, SiO_2 + 6H_2O$ zuertheilt. Dies ist also ein gewässertes Ferrometasilicat, $FeSiO_3$. Hierher gehört auch der in graubraunen derben Massen vorkommende Knebelit, der neben Eisenoxydul noch Manganoxydul enthält: FeO, MnO, SiO_2 (DOEBEREINER), Vol.-Gew. 3·714.

Eine Eisenchlorürlösung giebt mit Wasserglaslösung einen grüngrauen Niederschlag. Das Metasilicat, $FeSiO_3$, oder ein Körper von nahezu dieser Zusammensetzung wird gebildet, wenn man aequivalente Mengen von Eisenoxyd und Kieselsäure in einem Kohletiegel bis beinahe zum Schmelzen erhitzt. Das Eisenoxyd wird dabei reducirt.

Von Doppelsilicaten seien folgende aufgezählt.

Augit, $m[(Mg, Fe)O, CaO, 2SiO_2] + n[(MgFe)O, (AlFe)_2O_3, SiO_2]$, schwarz, Vol.-Gew. 3·3 bis 3·4, Härte 6, monoklin krystallisirend.

Peridot, Olivin, Chrysolith, $(Mg, Fe)O, SiO_2$, grüngelb, Vol.-Gew. 3·1—3·5, Härte 6—7, rhombisch kryst.

Hypersthen, $(Mg, Fe)O, SiO_2$, schwarz, Vol.-Gew. 3·4, Härte 6, rhombisch kryst.

Anthophyllit, Amphibol, $5(MgO, SiO_2), FeO, SiO_2$; braun, Vol.-Gew. 3·18—3·2, Härte 5·5, rhombisch.

Almandin, Granat, $3FeO, Al_2O_3, 3SiO_2$, roth, Vol.-Gew. 3·5—4·3, Härte 7—7·5, regulär.

B. Ferrisalze, Eisenoxydsalze.

1. Ferrinitrat, salpetersaures Eisenoxyd. Um die Lösung des normalen Nitrats zu erhalten, muss man eine Säure von bestimmter Concentration anwenden. Nach SCHEURER-KESTNER finden folgende Einwirkungen statt (195).

Solange das Vol.-Gew. der Salpetersäure unterhalb 1·034, löst das Eisen sich ohne Gasentwicklung, indem sich Ferronitrat und Ammoniumnitrat bilden. Mit einer Säure vom Vol.-Gew. 1·034 bis 1·115 erhält man ein Gemisch von Ferro- und Ferrinitrat. Bei noch stärkerer Concentration bildet Ferronitrat sich nicht mehr, aber das Ferrinitrat wird infolge der Gegenwart eines basischen

Nitrats an der Krystallisation gehindert. Am besten löst man das Eisen in einer Säure von 1·352 Vol.-Gew., bis die Dichtigkeit auf 1·5 gestiegen ist. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit scheiden sich farblose, durchsichtige Krystalle aus. Wenn man einen Ueberschuss von Eisen anwendet, so entstehen basische Nitrate.

Das normale Salz hat die Formel $Fe_2(NO_3)_6 + 18H_2O$. Es schmilzt bei 47·2° in seinem Krystallwasser. Bei 125° tritt Sieden und Zersetzung ein. Wenn die Lösung des Salzes nicht langsam abgedampft wird, sondern rasch, allein immer noch bei Wasserbadtemperatur, so scheiden sich beim Erkalten kleine Krystalle aus, die nur 2 Mol Wasser enthalten, aus der Mutterlauge solche mit 12 Wasser. Letztere Krystalle bilden gewöhnlich das im Handel vorkommende Salz (ORDWAY) (196), (SCHEURER-KESTNER).

Wenn man die concentrirte Lösung von Eisenoxyd in Salpetersäure mit Wasser verdünnt und erhitzt, so geht die gelbe Farbe in blutroth über, und auf Zusatz von Salpetersäure fällt ein gelbes basisches Salz, das sich in reinem Wasser mit blutrother Farbe löst. Die Lösung giebt durch Abdampfen bei niedriger Temperatur eine schwarzbraune Gallerte. Salpetersäure fällt einen Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $8Fe_2O_3 2N_2O_5 + 3H_2O$ hat (SCHÖNBEIN) (197), (HAUSMANN) (198).

Lösliche basische Salze entstehen auch durch Zusammenbringen von Krystallen des neutralen Salzes mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd (ORDWAY) (199), SCHEURER-KESTNER (195). Nach Letzterem erhält man durch Dialyse des normalen Salzes eine Flüssigkeit, welche $2N_2O_5$ auf $5Fe_2O_3$ enthält.

Schwer lösliche basische Nitrate erhält man durch längeres Kochen einer Ferrinitratlösung als schwarze, glänzende Massen. SCHEURER-KESTNER hat drei solcher Salze beschrieben.

Durch Behandeln einer Lösung des normalen Nitrats mit Soda, oder durch Lösen von Eisenhydroxyd in ungenügender Menge Salpetersäure und Kochen der Lösung, ferner durch Behandeln normaler Salzlösung mit Eisenhydroxyd entstehen ebenfalls basische nicht krystallisirbare Nitrate von wechselnder Zusammensetzung.

Wenn man die Lösung des normalen Nitrats in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so enthält die Flüssigkeit colloidales Hydroxyd, das man durch ein Salz ausfällen kann.

2. Ferrichlorat, chlorsaures Eisenoxyd, scheint sich durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Eisenoxydulhydrat zu bilden; ferner bei der Zersetzung des Ferrochlorats durch Wärme.

Ferriperchlorat, überchlorsaures Eisenoxyd, ist nur in Lösung bekannt.

3. Ferribromat, bromsaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich in Bromsäure. Beim Verdampfen im Vacuum erhält man eine syrupdicke Masse, durch Abdampfen auf dem Wasserbad eine Masse, die sich nur zum Theil wieder in Wasser löst. Der ungelöste Theil ist nach RAMMELSBERG (200) ein basisches Bromat von der Zusammensetzung $5Fe_2O_3$, $Br_2O_5 + 30H_2O$.

4. Ferrijodat, jodsaures Eisenoxyd. Beim Erhitzen eines Gemisches von Ferrosulfat und Kaliumjodat bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $3Fe_2O_3$, $5J_2O_5 + 15H_2O$ (RAMMELSBERG) (169) (201). Derselbe explodirt bei gelindem Erwärmen.

Aus Eisenchlorid oder Eisen-Ammoniakalaun wird durch Kaliumjodat ein weisser, im Ueberschuss des Eisenchlorids löslicher Niederschlag gefällt, der nach RAMMELSBERG Fe_2O_3, $2J_2O_5 + 8H_2O$ zusammengesetzt ist. Das Salz löst sich in 500 Thln. Wasser.

Wenn man Ferrochlorid mit Kaliumjodat und etwas Salpetersäure behandelt, so entsteht

ein rother Niederschlag, Fe_2O_3, J_2O_5. Bei Gegenwart grösserer Mengen Salpetersäure entsteht das normale Salz, $Fe_2(JO_3)_6$ (BELL) (202).

5. Das Ferriperjodat wird nicht durch doppelte Zersetzung erhalten, weil es sich sogleich in Jodat umwandelt. Durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Ueberjodsäure bekommt man das Salz, $2Fe_2O_3$, $J_2O_7 + 21H_2O$ (RAMMELSBERG).

6. Ferrisulfit, schwefligsaures Eisenoxyd. Wenn man Ferrihydroxyd in wässriger, schwefliger Säure löst, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs roth und entfärbt sich dann, indem sich Ferrosulfat bildet. Die Alkalisulfite geben mit Ferrisalzen eine dunkelrothe Färbung, die alsbald, besonders beim Erhitzen, verschwindet. Nach KOENE (174) erhält man das Salz, $Fe_2O_3SO_2 + 6H_2O$ oder $Fe_2SO_3(OH)_4 + 4H_2O$, durch Versetzen der in der Kälte dargestellten, rothen Lösung mit starkem Alkohol. Es scheiden sich gelbe Flocken des basischen Salzes, $Fe_2(SO_3)_3 + Fe_2O_3$, aus, die unter Abgabe von schwefliger Säure in das erstere Salz übergehen. Dasselbe entwickelt in schwacher Wärme schweflige Säure. Es löst sich in Salzsäure mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung wird weder durch Chlorbarium, noch durch Ferro- oder Ferricyankalium gefällt.

7. Ferrihyposulfat, unterschwefelsaures Eisenoxyd, $8Fe_2O_3$, $S_2O_5 + 20H_2O$, ist ein rothbraunes Pulver, das man nach HEEREN (176) durch Behandeln von frisch gefälltem Eisenhydroxyd mit wässriger Unterschwefelsäure erhält. In Wasser nicht, in Salzsäure leicht löslich.

8. Ferrisulfate. Ausser dem neutralen sind auch mehrere basische Sulfate bekannt, die durch Einwirkung oxydirender Agentien auf das Ferrosulfat entstehen.

Das Sulfat $2Fe_2O_3$, $SO_3 + 6H_2O$ entsteht durch Einwirkung des Luftsauerstoffs oder kochender Salpetersäure auf Ferrosulfat. Es bildet sich ein Gemisch von noch basischerem Sulfat und neutralem Sulfat, $Fe_2(SO_4)_3$. Letzteres kann von ersterem durch Lösen in Wasser getrennt werden. Es bildet sich ausschliesslich, wenn genügend Schwefelsäure vorhanden war. Auch durch Behandeln von Eisenoxyd oder basischem Ferrisulfat mit Schwefelsäure erhält man eine Lösung des neutralen Sulfats. Durch Eindampfen erhält man ein Hydrat von 10 Mol. Wasser. Wenn die Lösung verdünnt ist, so wird sie beim Erwärmen trübe, indem sich ein basisches Sulfat abscheidet.

Das wasserhaltige Ferrisulfat ist dunkelbraun; wasserfrei ist es weiss und unlöslich in Schwefelsäure, langsam löslich in Wasser. Gewisse Metalle, wie Eisen und die analogen, reduciren das Ferrisulfat unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrosalz. Silber reducirt bei 100° das Ferrisulfat und wandelt sich in Silbersulfat um; bei gewöhnlicher Temperatur aber wird letzteres durch Ferrosulfat zu Silber reducirt.

Das basische Sulfat Fe_2O_3, $2SO_3$ erhält man aus dem normalen Sulfat, indem man dieses mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr verschwindet, und rasch filtrirt. Beim Verdunsten der Lösung bleibt eine gummiartige, gelbbraune Masse, die leicht zerfällt (MAUS) (203).

Man kann diesen Körper auch durch Digeriren einer Lösung von normalem Sulfat mit Eisenhydroxyd herstellen.

MEISTER (204) hat ein Hydrat dieses Salzes mit 15 Mol. Wasser beschrieben, welches in klinorhombischen Krystallen sich aus einer in der Färberei gebrauchten Beize abgesetzt hatte. Die Krystalle waren in kaltem Wasser wenig löslich; beim Sieden der Lösung trat Zersetzung ein. Bei 110° verloren die Krystalle 12 Mol. Wasser.

Das Sulfat $3Fe_2O_3$, $5SO_3$ wird durch mässige Einwirkung von Salpetersäure auf ein Gemisch von Ferrosulfat und Schwefelsäure erhalten. Es bildet sich eine dunkelrothe Lösung, die durch viel Wasser zersetzt wird, indem sich normales und basisches Salz bilden (MONSEL).

Das Sulfat $2Fe_2O_3, 3SO_3$ findet sich in zwei verschiedenen Formen in der Natur vor, als Copiapit und Fibroferrit. Nach WITTSTEIN (205) entsteht diese Verbindung auch bei der Oxydation des Ferrosulfats.

Das Sulfat Fe_2O_3, SO_3 erhält man in ähnlicher Weise wie das Salz $Fe_2O_3, 2SO_3$, indem man das neutrale Salz mit Kaliumcarbonat — nicht Calciumcarbonat — behandelt. Es bildet sich zunächst ein basisches Kalium-Ferrisulfat, welches beim Kochen zersetzt wird. Der sich ausscheidende, röthlichgelbe Niederschlag ist $Fe_2O_3, SO_3 + 3H_2O$ zusammengesetzt (SOUBEIRAN) (206).

Das Sulfat $2Fe_2O_3, SO_3 + 6H_2O$ scheidet sich aus einer Lösung des normalen Salzes, wenn dieselbe mit nicht genügendem Ammoniak versetzt wird, um alles Oxyd auszufüllen. Es bildet sich auch bei der Oxydation von Eisenvitriol an der Luft. Nach WITTSTEIN (207) entsteht dabei das Hydrat, $2Fe_2O_3, 3SO_3 + 8H_2O$. Es bildet sich ferner bei der Zersetzung des Ferrosulfats durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd (WELTZIEN) (208). Gelbbraun, verliert beim Erhitzen $6H_2O$ und wird braunroth; bei stärkerem Glühen geht Schwefelsäure fort.

Das Sulfat $3Fe_2O_3, SO_3 + 4H_2O$ fällt aus, wenn man eine verdünnte Lösung des normalen Sulfats im Sieden erhält. Bei Gegenwart von Kaliumsulfat findet die Ausscheidung leichter statt. Bei 100° getrocknet, enthält es 4 Mol. Wasser. Dunkelpomeranzengelbes Pulver (SCHEERER) (209).

Das Sulfat $4Fe_2O_3, SO_3$ hat ANTHON (210) durch Fällen des normalen Sulfats mit Bariumacetat erhalten. Die gelblichen Flocken kann man durch Abschlämmen von dem schweren Bariumsulfat-Niederschlag trennen.

Das Sulfat $6Fe_2O_3, SO_3$ ist eine braune, in Wasser nicht, in heisser Salzsäure wenig lösliche Masse, die sich bei der Verwitterung von Schwefelkies im Alaunschiefer bildet. Die Verbindung enthält 10 Mol. Wasser. Nach SCHEERER (209) ist die Formel, $7Fe_2O_3, SO_3 + 7H_2O$.

Das Sulfat $7Fe_2O_3, SO_3 + 10\frac{1}{2}H_2O$ ist zu Modum in Norwegen als braune Masse gefunden worden.

Basisches Ammonium-Ferrisulfat. Wenn man eine verdünnte Lösung von Ferrinitrat und Ferrosulfat der Luft aussetzt, so scheidet sich ein rostfarbener Niederschlag aus, der nach BERZELIUS ein basisches Ammonium-Ferrisulfat ist. Wenn man zu einer Lösung des Ammonium-Ferrisulfats Ammoniak setzt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich allmählich durchsichtige, gelbbraune Krystalle abscheiden (MAUS) (203). Dieselben haben die Zusammensetzung $2(NH_4)_2SO_4 + Fe_2O(SO_4)_2 + 4H_2O$.

9. Eisenammoniakalaun. Wenn man Ammoniumsulfat und normales Ferrisulfat mischt und die Lösung abdampft, so bilden sich oktaedrische Krystalle vom Vol.-Gew. 1·712 (KOPP), welche zu der Klasse der Alaune gehören, da sie die Zusammensetzung haben, $(NH_4)_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$.

Das normale und die basischen Ferrisulfate bilden auch mit Kalium- und Natriumsulfat Doppelsalze.

10. Aluminium-Ferrisulfat. Wenn man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit der Lösung des normalen Ferrisulfats behandelt, so tritt Verbindung ein. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, leicht in kalter Schwefelsäure, schwer in kalter Salz- oder Salpetersäure (ANTHON) (211).

11. Natürlich vorkommende Ferrisulfate. Dieselben sind meistens durch Oxydation von Pyrit entstanden.

Der Glockerit ist $2Fe_2O_3, SO_3 + 6H_2O$, derb vorkommend, Carpho-

siderit $4Fe_2O_3$, $5SO_3 + 13H_2O$, Raimondit $2Fe_2O_3$, $3SO_3 + 7H_2O$, sechseckige Tafeln, Apatolit $3Fe_2O_3$, $5SO_3 + 2H_2O$, Fibroferrit $3Fe_2O_3$, $5SO_2 + 27H_2O$, Copiapit $2Fe_2O_3$, $5SO_3 + 12H_2O$ (nach LAWRENCE SMITH (212) Fe_2O_3, $2SO_3 + 11H_2O$); Coquimbit Fe_2O_3, $5SO_3 + 9H_2O$.

12. Ferriselenit, selenigsaures Eisenoxyd. Wenn man neutrales oder basisches Ferriselenit mit Ammoniak behandelt, so scheidet sich ein feines, unlösliches Pulver aus, das ein basisches Ferriselenit zu sein scheint.

Ein Salz, Fe_2O_3, $3SeO_2 + 4H_2O$, bildet sich nach MUSPRATT (213) durch doppelte Zersetzung als weisser, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag.

Wenn man Eisen in einem Gemisch von seleniger und Salpetersäure löst, so krystallisiren beim Erkalten der Lösung kleine grüne Blättchen aus, welche in Wasser unlöslich, in Salzsäure mit orange Farbe löslich sind. Sie haben die Zusammensetzung, Fe_2O_3, $6SeO_2 + H_2O$. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle Wasser und werden schwarz, beim Erkalten geht die Farbe in roth über.

13. Ferriseleniat, selensaures Eisenoxyd, gleicht dem Ferrisulfat und scheint, wie dieses basische Salze zu geben.

14. Ferritellurit, tellurigsaures Eisenoxyd, gelber Niederschlag.

15. Ferritellurat, tellursaures Eisenoxyd, gelber Niederschlag, löslich im Ueberschuss des Ferrisalzes.

16. Ferrisulfotellurit, brauner, leicht schmelzbarer Niederschlag (BERZELIUS).

17. Ferriorthophosphat, orthophosphorsaures Eisenoxyd.

Das saure Phosphat, $Fe_2H_3P_3O_{12}$ oder $Fe_2(PO_4)_2 + H_3PO_4$, entsteht, wenn man Eisenhydroxyd in einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure löst, bis ein weisser Niederschlag sich zeigt, und die Lösung abdampft. Die kleinen rosarothen Krystalle werden mit Aether gewaschen, um die überschüssige Phosphorsäure zu entfernen. Bei Gegenwart von Wasser giebt das Salz leicht Phosphorsäure ab.

Das saure Phosphat, $Fe_2H_6P_4O_{16} + 5H_2O$ oder $Fe_2(PO_4)_2 + 2H_3PO_4 + 5H_2O$, erhält man nach ERLENMEYER (185) durch Eindampfen einer Lösung von Ferriphosphat in überschüssiger Phosphorsäure, auch durch langsame Oxydation des Ferrophosphats an der Luft. Die rothen, in kaltem Wasser unlöslichen Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Durch heisses Wasser werden 2 Mol. Phosphorsäure abgeschieden.

Die Verbindung $8Fe_2(PO_4)_2 + 3P_2O_5$ wird aus einer Lösung von Eisenhydroxyd in Phosphorsäure durch Alkohol gefällt. Siedendes Wasser zersetzt den Körper.

Das normale Ferriorthophosphat $Fe_2(PO_4)_2$ fällt aus beim Vermischen von neutralen oder freie Essigsäure enthaltenden Eisenoxydlösungen mit Binatriumphosphat, als gelbweisser, flockiger Niederschlag, welcher in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich, dagegen in Weinsäure und Citronensäure mit grüner Farbe löslich ist, beim Glühen gelb wird und zu einer grauen Kugel schmilzt. Beim Glühen im Wasserstoffstrom liefert die Verbindung pyrophosphorsaures Eisenoxydul.

Das Salz löst sich schwierig in wässriger Phosphorsäure, die Lösung setzt nach längerer Zeit kleine, durchsichtige Würfel eines sauren Phosphats ab (s. oben).

Basische Ferriphosphate kommen in der Natur vor, häufig als Bestandtheile der Brauneisensteine. Der Dufrenit oder Grüneisenstein ist $Fe_2(OH)_3PO_4$, selten in rhombischen Krystallen, meist derb von lauchgrüner bis schwarzgrüner Farbe vorkommend. Der Kakoxenit ist $Fe_2(PO_4)_2 + 12H_2O$.

18. Ferripyrophosphat, $(Fe_2)_2(P_2O_7)_3$, bildet sich durch Fällen von Eisen-

chlorid mit Natriumpyrophosphat als gelblichweisses Pulver, das beim Erhitzen auf 100° dunkler, beim Glühen wieder heller wird. Löslich in Säuren und in Ammoniak und Ammoniumcarbonat.

Wird die Lösung in Schwefelsäure erhitzt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der die Zusammensetzung des Pyrophosphats hat, aber insofern von der allotropischen Form sich unterscheidet, als er nicht, wie ersteres, in verdünnten Säuren, in Natriumpyrophosphat und in Eisenchlorid löslich ist (GLADSTONE) (264).

19. Ferrimetaphosphat, $Fe_2(PO_3)_6$, bildet sich, wenn man Eisenchlorid mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt, zur Trockne verdunstet und den Rückstand im Platintiegel auf 316° erhitzt. Weisses Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in starker Schwefelsäure (MADDRELL) (215).

20. Ferriarsenit, arsenigsaures Eisenoxyd. Aus Ferriacetat wird durch freie arsenige Säure oder ein Arsenit ein Salz gefällt, das auch beim Schütteln von frisch gefälltem Eisenhydroxyd mit wässriger Säure entsteht. Es ist eine gelbbraune in stärkeren Säuren lösliche, in Essigsäure unlösliche Masse und hat nach BUNSEN (216) die Zusammensetzung $4Fe_2O_3, As_2O_3 + 5H_2O$.

Das Salz $2Fe_2O_3, 3AsO_3 + 7H_2O$ entsteht nach GUIBOURT (217), wenn man eine Eisenvitriollösung, die durch Königswasser oxydirt, dann durch Ammoniak neutralisirt ist, mit arseniger Säure versetzt. Dunkelgelber Niederschlag.

21. Ferriferroarsenat. Durch Trocknen und Glühen des Ferroarsenats entsteht nach WITTSTEIN (187) $6FeO, 3Fe_2O_3, 4As_2O_3 + 32H_2O$ als ein in Wasser unlöslicher, in Salzsäure mit goldgelber Farbe löslicher Körper.

22. Ferriarsenat, arsensaures Eisenoxyd. Das normale Orthoarsenat, $Fe_2(AsO_4)_2 + 4H_2O$, kommt als Skorodit in grünen oder braunen, glänzenden rhombischen Krystallen in der Natur vor. Vol.-Gew. 3·1 bis 3·3, Härte 3·5 bis 4.

Aus einer Lösung von Ferroarsenat soll sich nach WITTSTEIN allmählich $Fe_2(AsO_4)_2 + 8H_2O$ absetzen.

Durch Fällen von Eisenchlorid mit Binatriumarsenat entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erhitzen unter Wasserverlust roth, dann gelblich wird; löslich in Ammoniak, sowie in Salz- und Salpetersäure. Es ist ein saures Arsenat, nach WITTSTEIN (205) von der Zusammensetzung $2Fe_2(HAs_4O_4)_3 + 9H_2O$.

Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Abdampfen rubinrothes basisch arsensaures Eisenoxyd-Ammoniak.

Durch Kochen einer Ferriarsenatlösung mit Kali entsteht ein braunes basisches Salz, $16Fe_2O_3, As_2O_5 + 24H_2O$ (BERZELIUS).

Basische Arsenate kommen ferner als Mineralien vor. Der Eisensinter ist $2Fe_2(AsO_4)(OH)_3 + 9H_2O$; derselbe findet sich in gelben, braunen bis rothen, derben oder nierenförmigen Massen. Der Pharmakosiderit oder das Würfelerz, $Fe_2(As, P)_2O_8 + Fe_2(As, P)O_4(OH)_3 + 6H_2O$, kommt in grünen bis braunen glänzenden Würfeln und anderen Formen des regulären Systems vor. Ein Theil des Arsens ist meistens durch Phosphor ersetzt.

Calciumferriarsenat kommt in der Natur als Arsenosiderit vor und ist nach RAMMELSBERG (218) $8Fe_2O_3, 6CaO, 5As_2O_5 + 15H_2O$.

23. Ferricarbonat, kohlensaures Eisenoxyd. Der durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Alkalicarbonat erhaltene Niederschlag entwickelt, mit Säuren behandelt, Kohlensäure, aber dies Carbonat ist nicht von constanter Zusammensetzung. LANGLOIS (219) giebt ihm die Formel $17Fe_2O_3, CO_2 + 18H_2O$.

WALLACE (220) hat durch Fällen von Eisenchloridlösung mit sehr verdünnter Sodalösung verschiedene basische Carbonate erhalten. PARKMANN (221) ist durch Untersuchung der nicht getrockneten Niederschläge zu der Formel Fe_2O_3, CO_2 gekommen.

24. Ammoniumferricarbonat. Wenn man Eisenchlorid mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, so löst sich der entstehende Niederschlag anfangs wieder

auf. Die verdünnte rothe Lösung, die vermuthlich das Doppelsalz enthält, scheidet erst allmählich Eisenhydroxyd aus (WÖHLER) (222). Aehnliches bewirkt eine concentrirte Potaschelösung.

25. Ferriborat, borsaures Eisenoxyd, wird als gelber Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen nimmt das Salz eine dunklere Farbe an und schmilzt dann (BERZELIUS). Beim Fällen von Eisenammoniumalaun in der Kälte mit Natriummetaborat entsteht ein voluminöser Niederschlag, der unausgewaschen bei 100° getrocknet $4Fe_2O_3$, Na_2O, $5B_2O_3 + 6H_2O$ enthält, durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei 100° aber die Zusammensetzung $6Fe_2O_3$, B_2O_3, $6H_2O$ zeigt. Durch Fällen mit Borax erhält man in gleicher Weise $4Fe_2O_3$, Na_2O, $6B_2O_3 + 9H_2O$ und $9Fe_2O_3$, $B_2O_3 + 9H_2O$ (H. ROSE) (223).

26. Ferrisilicate kommen, besonders in Verbindung mit anderen Silicaten, sehr häufig im Mineralreich vor.

Natriumsilicat (Wasserglas) giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag, der sich gleich wieder auflöst, indem die Flüssigkeit sich braun färbt. Durch Abdampfen erhält man eine braune amorphe Masse, der man durch Auswaschen Chlornatrium und überschüssiges Eisenchlorid entziehen kann. Das unlösliche Silicat wird durch Salzsäure zersetzt (WALKER) (224).

Hisingerit ist ein gelbbraunes, in abgerundeten Knollen vorkommendes, gewässertes Ferrisilicat von Riddarhyttan in Schweden, welches HISINGER (225) beschrieben hat. Ganz ähnlich ist der von v. KOBELL beschriebene Thraulit von Bodenmais. Vol.-Gew. 3·04. Die Analyse entspricht nahezu der Formel Fe_2O_3, $2SiO_2 + 4H_2O$.

Nontronit oder Chloropal ist ein zeisiggrünes, auch pfirsichblütfarbenes, weiches Mineral, das vom Fingernagel geritzt wird und leicht in Salzsäure löslich ist unter Bildung einer Kieselsäuregallerte. Es findet sich in kleinen nierenförmigen Massen im Braunstein von Saint-Pardoux bei Nontron, Dep. der Dordogne und hat die Zusammensetzung Fe_2O_3, $3SiO_2 + 5H_2O$.

Aethosiderit, $2Fe_2O_3$, $9SiO_2 + 2H_2O$, ist ein Mineral vom Vol.-Gew. 3·6 genannt worden, welches eine Ader in dem Eisenglanz von Timpoboenba in Brasilien bildet (HAUSMANN und SCHNEDERMANN) (226).

Von Doppelsilicaten seien erwähnt:

Epidot, $3(Al, Fe)_2O_7$, $4CaO$, $6SiO_2 + H_2O$, grün. Vol.-Gew. 3·5, Härte 6 bis 7, monoklin.

Lepidomelan, K_2O, $12(Fe, Mg)O$, $3(Fe, Al)_2O_3$, $12SiO_2$, schwarz. Vol.-Gew. 3, Härte 2·5—3, monoklin.

Stilpnomelan, $(Fe, Ca, Mg, K_2)O$, $(Al, Fe)_2O_3$, $SiO_2 + H_2O$, schwarz. Vol.-Gew. 3, Härte 3—4.

Analytisches Verhalten.

1. Erkennung der Eisenverbindungen.

a) Die meisten Ferroverbindungen sind in Wasser oder in Salzsäure oder Schwefelsäure löslich. Die diesen Mitteln widerstehenden Verbindungen kann man durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 210° in zugeschmolzenen Röhren in Sulfate umwandeln; die Eisensilicate kann man auch durch ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff in Lösung bringen.

Vor dem Löthrohre geben die Ferroverbindungen, mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen, eine Perle, deren Farbe aber in der Oxydationsflamme in Gelb übergeht, beim Erkalten verblasst und ganz verschwindet, wenn nur wenig Eisenoxyd vorhanden ist. Nach der BUNSEN'schen Methode erhitzt man die Verbindung am Ende eines Kohlestäbchens, das man durch Ueberziehen eines Streichhölzchens mit geschmolzener Soda und Verkohlen derselben erhält,

in der Reductionsflamme, zerreibt die Probe mit etwas Wasser im Achatmörser und fischt mittelst einer magnetischen Messerklinge die Eisentheilchen (auch Nickel und Kobalt) heraus, wischt diese mit Filtrirpapier ab, löst in Säure und weist das Eisen auf nassem Wege nach. Die Flamme des Bunsenbrenners wird durch Eisenverbindungen nicht gefärbt.

Lösungen der Ferrosalze geben mit Alkalihydrat einen weisslich grünen Niederschlag von Eisenoxydul, der sich bei Zutritt der Luft leicht oxydirt, indem er dunkelgrün und dann rothbraun wird. Bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes wird durch Alkalihydrat oder Ammoniak das Eisenoxydul nur sehr unvollständig gefällt. Auch bei Gegenwart von Weinsäure tritt keine Fällung ein; die Flüssigkeit färbt sich lebhaft grün und da, wo die Luft Zutritt hat, gelb.

Kohlensaure Alkalien verhalten sich ähnlich wie die Alkalihydrate.

Bariumcarbonat bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung; in der Siedhitze wird das Eisenoxydul vollständig gefällt.

Oxalsäure färbt die Ferrosalzlösungen gelb und bringt allmählich einen gelben Niederschlag von Ferrooxalat hervor.

Eine Lösung von Kaliumpermanganat wird durch Ferrosalzlösungen entfärbt.

Ferrocyankalium fällt einen weissen Niederschlag, der an der Luft nach und nach dunkelblau wird.

Ferricyankalium bewirkt sofort eine dunkelblaue Fällung von Turnbull's Blau (vergl. pag. 102).

Schwefelwasserstoff bringt in neutralen und sauren Lösungen keine Fällung hervor. Bei Gegenwart von Eisenoxyd scheidet sich Schwefel aus.

Schwefelammonium bewirkt sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, in Säuren leicht löslich ist. An der Luft wird der Niederschlag im feuchten Zustande alsbald rothbraun.

b) Die Lösungen der Ferrisalze färben Lackmuspapier roth.

Kali, Natron, Ammoniak bringen einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag von Ferrihydroxyd hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels völlig unlöslich ist.

Bariumcarbonat fällt das Eisenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig aus seinen Lösungen.

Bei Gegenwart von Weinsäure tritt durch Alkalien oder Alkalicarbonat keine Fällung ein.

Oxalsäure fällt nicht, reducirt das Eisenoxyd aber allmählich zu Oxydul.

Natriumphosphat erzeugt in neutralen Lösungen einen weissen Niederschlag von Ferriphosphat, der in Ammoniak allmählich löslich, leicht in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure ist.

Ferrocyankalium bewirkt sofort einen dunkelblauen, in Säuren unlöslichen durch Alkali zersetzbaren Niederschlag von Berliner Blau (vergl. pag. 101).

Ferricyankalium bewirkt keine Fällung, färbt die Lösung dunkelbraun.

Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) ruft eine intensiv blutrothe Färbung hervor, eine sehr empfindliche Reaktion. Durch Alkali wird Eisenhydroxyd aus der rothen Lösung gefällt. Reduktionsmittel, wie schweflige Säure und Oxalsäure, und andererseits Salpetersäure zerstören die Farbe.

Gerbsäure bewirkt in neutralen Lösungen eine tief blauschwarze Trübung; der Niederschlag bleibt lange suspendirt.

Essigsaures Alkali bringt eine blutrothe Färbung hervor, die aber weniger intensiv ist, als die durch Rhodankalium erzeugte. Durch freie Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, wird die Färbung schwächer und verschwindet. Durch Alkalien wird das Eisenoxyd gefällt. Auch durch Kochen einer mit Alkaliacetat versetzten Ferrisalzlösung wird das Eisenoxyd vollständig als basisches Salz gefällt.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, indem sich Schwefel ausscheidet.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Ferrilösungen einen voluminösen schwarzen Niederschlag.

2. Quantitative Analyse.

a) Um die quantitative Bestimmung des Eisens der Ferrosalze auszuführen, wandelt man 1. diese durch Oxydation in Ferrisalze um und bestimmt das Ferrihydroxyd (s. unten), oder 2. man fällt als Ferrosulfid und wägt dieses als solches oder verwandelt es in Ferrihydroxyd, oder 3. man bestimmt das Eisenoxydul direkt auf volumetrischem Wege.

Die Oxydation kann man durch Hindurchleiten von Chlorgas oder Zusatz von Kaliumchlorat und Salzsäure vornehmen, worauf das Oxyd auf irgend eine Weise bestimmt wird. Wenn man das Eisenoxydul mittelst überschüssiger Salpetersäure oxydirt, so muss das Hydroxyd durch Ammoniak gefällt werden. Bei der Anwendung von Braunstein und einer salzsauren Lösung oder von Kaliumpermanganat muss man das Ferrioxyd auf titrimetrischem Wege bestimmen.

Um Eisenoxydul direkt maassanalytisch zu bestimmen, wendet man eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat an. Es tritt folgende Reaction ein:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Das Eisen muss als Sulfat vorhanden sein und Schwefelsäure muss im Ueberschuss zugegen sein. Salzsäure wird durch das Permanganat unter Chlorentwicklung zersetzt. Man kann indessen mit salzsaurer Lösung arbeiten, wenn man Manganosulfat zersetzt; dadurch wird diese Zersetzung verhindert. Man setzt von der Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung), deren Titer man mit Hülfe von Ferroammoniumsulfat oder Oxalsäure so festgestellt hat, dass 5 Cbcm. = 0·001 Grm. Eisen oder = 0·001125 Grm. Oxalsäure entspricht, solange hinzu, bis der letzte hinzugesetzte Tropfen eine dauernde rosa Färbung hervorbringt.

b) Einige Ferriverbindungen sind in Salzsäure löslich, andere in concentrirter Schwefelsäure; oft ist es erforderlich, den Körper durch Glühen im Wasserstoffstrom zu reduciren und ihn dann in Säure zu lösen.

Gewöhnlich fällt man das Eisen als Hydroxyd mittelst Ammoniak. Man wäscht den Niederschlag vollkommen aus, trocknet, glüht und wägt als Oxyd. Obwohl Salmiak in der Hitze sich verflüchtigt, muss derselbe ausgewaschen werden, da sonst beim Glühen sich flüchtiges Eisenchlorid bilden kann.

Um das Eisen als Ferrosulfid zu bestimmen, neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak, bis sich etwas Hydroxyd ausscheidet, setzt Salmiak und Ammoniumsulfhydrat zu. Man lässt den Niederschlag in gelinder Wärme sich absetzen, wobei man den Zutritt der Luft möglichst ausschliesst, um eine Oxydation des hydratischen Ferrosulfids zu vermeiden; man bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus. Um das Eisen als Ferrosulfid zu wägen, bringt man den Niederschlag in einen gewogenen

Tiegel, setzt die Filterasche und etwas Schwefel zu und glüht im Wasserstoffstrom. Oder man löst das Ferrosulfid in Salzsäure, verjagt durch Erwärmen den Schwefelwasserstoff und bestimmt das Eisenchlorür, wie vorhin angegeben wurde.

Man kann das Eisenoxyd auch als basisch essigsaures Salz oder als bernsteinsaures Eisenoxyd fällen und von anderen Körpern trennen. Die saure Lösung wird mit Ammoniak genau neutralisirt und mit essigsaurem Natrium in der Hitze, mit bernsteinsaurem Ammonium in der Kälte gefällt. Die ausgewaschenen und getrockneten Niederschläge werden bei Luftzutritt geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, nochmals geglüht und gewogen.

Um das Eisenoxyd auf volumetrischem Wege zu bestimmen, reducirt man dasselbe zunächst zu Oxydul.

Man löst zu dem Zwecke den Niederschlag in Schwefelsäure und setzt unter gelindem Erwärmen Zinkstückchen zu, so dass eine Wasserstoff-Entwicklung eintritt. Wenn alles Eisen reducirt ist, was man an der Entfärbung der Lösung erkennt, so lässt man im Kohlensäurestrom erkalten und führt, nachdem die Lösung von etwa vorhandenen Bleiflocken decantirt ist und diese ausgewaschen worden sind, die Titrirung mit Hülfe von Permanganat aus.

Man kann auch die Eisenoxydsalze mit Jodkalium reduciren:

$$Fe_2Cl_6 + 2KJ = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2,$$

und das ausgeschiedene Jod mit Hülfe einer titrirten Lösung von Natriumthiosulfat bestimmen, wobei Stärkelösung als Indicator dient. Man setzt von dieser Lösung, von der 1 Cbcm. = 0·0127 Grm. Jod = 0·0056 Grm. Eisen = 0·0072 Grm. Eisenoxydul = 0·0080 Grm. Eisenoxyd ist, so viel hinzu, bis die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist.

Sehr empfehlenswerth ist es, die Reduction des Eisenoxyds mittelst Zinnchlorürs auszuführen. Man setzt von letzterem einen Ueberschuss zu, den man mit Jodlösung zurücktitrirt.

3. Trennung des Eisens von anderen Stoffen.

Um das Eisen von den Alkalien und alkalischen Erden zu trennen, wird dasselbe, nachdem etwa vorhandenes Oxydul oxydirt worden ist, als Hydroxyd gefällt.

Die Trennung von der Thonerde führt man am besten so aus, dass man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und in zwei Hälften theilt. In der einen fällt man Thonerde und Eisenoxyd gemeinschaftlich durch Ammoniak, in der andern reducirt man das Eisen zu Oxydul und bestimmt dieses volumetrisch. Ist ausser Thonerde auch Phosphorsäure zugegen, so muss diese zunächst durch eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammoniak ausgefällt und abfiltrirt werden.

Durch Schwefelwasserstoff trennt man alle durch dieses Reagens fällbaren Metalle vom Eisen. Im Filtrat ist letzteres als Oxydul enthalten.

Um Eisenoxyd von Eisenoxydul zu trennen, muss die Lösung der zu analysirenden Substanz in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt werden. Man theilt dann zweckmässig die Lösung in zwei Hälften und bestimmt volumetrisch in der einen das Eisenoxydul oder das Eisenoxyd, in der andern die Gesammtmenge des Eisens.

Um beide Oxyde gewichtsanalytisch zu bestimmen, setzt man der Lösung Bariumcarbonat zu, indem man die Flasche bis zur Mündung mit luftfreiem kaltem Wasser anfüllt. Das Eisenoxyd wird gefällt. Man verschliesst die Flasche mit einem zwei Glasröhren enthaltenden Kautschukpfropfen. Die eine Röhre,

welche den einen Schenkel eines Hebers bildet, reicht bis über den am Boden angesammelten Niederschlag von Bariumcarbonat und Eisenhydroxyd. Die andere kürzere Röhre setzt man mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung. Durch den Druck des Kohlensäuregases wird die klare Flüssigkeit durch die Heberröhre in ein anderes Gefäss getrieben. Dann saugt man luftfreies Wasser durch den Heber ein, wäscht den Niederschlag auf diese Weise aus, lässt absitzen und treibt das Waschwasser wieder durch den Heber in das andere Gefäss u. s. w. Den ausgewaschenen Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht nochmals aus, löst denselben in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Eisenoxyd durch Fällen mit Ammoniak. Die sehr verdünnte Eisenoxydul-Lösung wird durch Eindampfen concentrirt, das Eisenoxydul wird durch Zusatz von Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt, der Baryt wird durch Schwefelsäure ausgefällt und im Filtrat davon wird das Eisenoxyd durch Zusatz von Ammoniak niedergeschlagen.

Die Trennung des Eisens von Zink wird zweckmässig so ausgeführt, dass man mittelst Soda den grössten Theil des Eisen- und Zinkoxyds ausfällt, dann Essigsäure zusetzt, bis alles gelöst und noch ein Ueberschuss von Essigsäure vorhanden ist. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird dann nur das Zink als Schwefelzink gefällt. Die Bestimmung desselben s. bei Zink. Aus dem Filtrat wird durch Erwärmen der Schwefelwasserstoff ausgetrieben, das Eisenoxydul wird durch Salzsäure und Kaliumchlorat in Oxyd verwandelt und dieses mit Ammoniak gefällt.

Von Mangan-, Kobalt- und Nickeloxydul kann man das Eisenoxyd mittelst Bariumcarbonats trennen. Oder man neutralisirt die Lösung mit Ammoniak, setzt Natriumacetat zu, bis tiefrothe Färbung eintritt und fällt das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak (s. oben).

Hat man Eisenoxyd von Chromoxyd zu trennen, so kann man zunächst beide Oxyde durch Ammoniak fällen, auswaschen, glühen und wägen. Ein in einem Porzellanschiffchen abgewogener Theil davon wird, nachdem das Schiffchen in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht worden ist, im Wasserstoffstrome geglüht. Das Eisenoxyd wird allein reducirt. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom kann man durch Wägung des Schiffchens den Gewichtsverlust bestimmen und daraus die Menge Eisenoxyd berechnen. Besser ist es, die Masse mit Salzsäure zu behandeln und aus der filtrirten Lösung nach vorhergegangener Oxydation das Eisenoxyd mit Ammoniak zu fällen. Auch zur Trennung des Eisenoxyds von Thonerde eignet sich dies Verfahren.

Man kann auch die Oxyde in der Weise trennen, dass man die Lösung mit einem starken Ueberschuss von Kalihydrat versetzt und dann Chlorgas hindurchleitet. Das Chromoxyd geht dann nach und nach in Form von Kaliumchromat in Lösung und wird durch Filtration von dem Eisenhydroxyd getrennt.

Zur technischen Analyse der Eisenerze, des Roheisens und schmiedbaren Eisens, sowie der Eisenschlacken, sind auf den Hüttenwerken besondere, meist maassanalytische Methoden in Gebrauch; in Bezug auf deren Beschreibung muss auf die einschlägigen Specialwerke (227) verwiesen werden. RUD. BIEDERMANN.

Eiweisskörper*) [Albuminstoffe, Blutbilder, Proteïnsubstanzen (1)]. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl von Verbindungen, welche alle

*) 1) GMELIN-KRAUT, Handb. d. Chem. 4. Aufl. 7, pag. 2198; Neues Handwörterbuch d. Chem. 2, pag. 1137; BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem., pag. 2068; KÜHNE, Lehrb. d. physiol. Chem., Leipzig 1868; EICHWALD, Beiträge z. Chemie d. gewebsbildenden Substanzen und ihrer

durch eine grössere oder geringere Aehnlichkeit mit dem Hauptbestandtheile des Weissen vom Vogelei (Albumen) ausgezeichnet sind. Dieselben finden sich in

---

Abkommlinge; I. Heft, Berlin 1873; HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse, 5. Aufl., pag. 258. 2) Vergl. bes. DETMER in SCHENK, Handb. d. Botanik II, 1. Abschn., 2. Cap. pag. 31 u. 114 ff. 3) O. LÖW, PFLÜGER's Archiv 22, pag. 503. 4) GRIMAUX, Compt. rend. 93, pag. 77; Bull. soc. chim. (2) 38, pag. 64. 5) PIOTROWSKI, Wien. akad. Sitz.-Ber. 24, pag. 335; s. a. E. v. BRÜCKE, Wien. akad. Sitz.-Ber. 87, III. Abth., pag. 141; Monatsh. f. Chem. 4, pag. 203. 6) ADAMKIEWICZ, Ber. d. d. chem. Ges. 8, pag. 161. 7) SCHULTZE, Ann. Chem. Pharm. 71, pag. 283. 8) FRÖHDE, Ann. Chem. Pharm. 145, pag. 376. 9) F. HOFMEISTER, Zeitschr. f. physiol. Ch. 2, pag. 228. 10) SCHÜTZENBERGER, Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 289; s. a. Bull. soc. chim. 23, pag. 161, 193, 216, 242, 385, 433; 24, pag. 2, 145. 11) O. NASSE, PFLÜGER's Archiv 6, pag. 589; 7, pag. 139; 8, pag. 381. 12) LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. 58, pag. 127; BOPP, ebendas. 69, pag. 30; W. KÜHNE, Ber. d. d. chem. Ges. 8, pag. 206; ENGLER u. JANEKE, ebendas. 9, pag. 1411; NENCKI, Neues Handwörterb. d. Chem. 2, pag. 1168. 13) HLASIWETZ und HABERMANN, Anz. d. Wien. Akad. 1872, pag. 114; ebendas. 1873, No. 15; Ann. Chem. Pharm. 169, pag. 150. 14) HORBACZEWSKI, Wien. akad. Sitzungs-Ber. 80, III. Abth. Juniheft (1879). 15) E. SCHULZE und J. BARBIERI, Ber. d. d. chem. Ges. 16, pag. 1711. 16) W. KREUSLER, Journ. f. prakt. Chem. 107, pag. 240. 17) O. LÖW, Journ. f. pr. Ch. (2) 3, pag. 180. 18) MULDER, BERZ. Jahresb. 19, pag. 651; VAN DER PANT, KOPP, Jahresb. 1849, pag. 507. 19) MÜHLHÄUSER, Ann. Chem. Pharm. 90, pag. 170; 101, pag. 171. 20) GUCKELBERGER, Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 39; SCHLIEPER, Ann. Chem. Pharm. 59, pag. 1. 21) LIEBIG, Ann. Chem. Ph. 70, pag. 313. 22) BÉCHAMP, Compt. rend. 70, pag. 866; 73, pag. 1323. 23) RITTER, Compt. rend. 73, pag. 1219. 24) STÄDELER, Journ. f. prakt. Ch. 72, pag. 251. 25) LÖW, Journ. f. pr. Chem. (2) 2, pag. 289. 26) TAPPEINER, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1871. 27) F. LOSSEN, Ann. Chem. Pharm. 201, pag. 369. 28) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. Pharm. 159, pag. 304. 29) W. KNOP, Chem. Centralbl. 1875, pag. 395; 1879, pag. 571 u. 587. 30) ANDERSON, Phil. Mag. 33, pag. 74; Edinb. Philosoph. Transact. 20; s. a. WEIDEL, Anzeig. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Wien 1878, No. 19 u. 22; Monatsh. f. Chem. 1, pag. 1 u. 279; ibid. 5, pag. 656; Ber. d. d. chem. Ges. 12, pag. 1989; 13, pag. 65. 31) BLEUNARD, Ann. de chim. phys. (5) 26, pag. 5; Compt. rend. 90, pag. 1080. 32) PH. ZÖLLER, Med. Centralbl. 18, pag. 657, 675, 691. 33) s. bes. A. F. W. SCHIMPER, Zeitschr. f. Krystallogr. 5, pag. 131. 34) E. v. BRÜCKE, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 80, III. Abth., pag. 7 und 174; Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 23 und 122. 35) R. MALY, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 91, III. Abth., pag. 157; Monatsschr. f. Ch. 1885, pag. 107. 36) O. LÖW, Journ. f. pr. Ch. (2) 31, pag. 129. 37) S. KOHN, Chem. Centralbl. (3) 9. pag. 297. 38) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 86; 125, pag. 207. 39) O. LÖW, Zeitschr. f. Biol. 14, pag. 294. 40) L. LIEBERMANN, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 78, II. Abth., pag. 80. 41) s. bes. auch O. NASSE, Chem. Centralbl. (3) 10, pag. 487. 42) WANKLYN u. COOPER, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 1866; Philosoph. Magaz. 517, pag. 356; Chem. Soc. 1880, II, pag. 460. 43) s. bes. STILLINGFLEETH, Chem. News 47, pag. 87; Ber. d. d. chem. Ges. 16, pag. 972. 44) MALY, Monatsh. f. Chem. 4, pag. 89. 45) E. u. H. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Ch. 2, pag. 420. 46) A. DANILEWSKI, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 2132. 47) CHANDELON, Ber. d. d. chem. Ges. 17, pag. 2143. 48) B. ARONSTEIN, PFLÜGER's Arch. 8, pag. 75. 49) ROSENBERG, Vergl. Unters. betr. das Alkalialbuminat, Acidalbumin und Albumin; Inaug.-Diss. Dorpat 1883. 50) STARKE, MALY's Jahresb. f. Thierch. 11, pag. 17 (1881). 51) HEYNSIUS, PFLÜGER's Arch. 11, pag. 624; 12, pag. 549. 52) HAAS, PFLÜGER's Arch. 12, pag. 378. 53) W. MICHAILOW, Ber. d. d. chem. Ges. 17, Referate, pag. 175. 54) LAPTSCHINSKY, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 76, III. Abth. Juli 1877. 55) GRIMAUX, Compt. rend. 98, pag. 1336. 56) SETSCHENOW, Ber. d. d. chem. Ges. 11, pag. 991. 57) O. LÖW, Journ. f. prakt. Ch. (2) 16, pag. 60. 58) TARCHANOFF, PFLÜGER's Archiv 31, pag. 368; 33, pag. 303. 59) Vergl. SCHÄFER, Journ. of Physiol. 3, pag. 181. 60) L. FRÉDÉRICQ, Arch. de Biol. 2, pag. 379. 61) TH. WEYL, Arch. v. DUBOIS REYMOND u. REICHERT 1876, Heft 5. 62) TH. WEYL, Zeitschr. f. physiol. Ch. 1, pag. 72. 63) TRESKIN, PFLÜGER's Archiv 5, pag. 122. 64) A. DANILEWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 158. 65) O. HAMMARSTEN, PFLÜGER's Arch. 17, pag. 413; 18, pag. 38. 66) L. FRÉDÉRICQ, Arch. de

der Natur nur als Bestandtheile oder Produkte lebender Organismen; in den Pflanzen, deren Gerüst aus Cellulose besteht, nur in geringerer Menge (ausser

Biol. 1, pag. 457 (1880). 67) BURCKHARDT, Arch. f. Exper. Pathol. u. Pharmakol. 16, pag. 322. 68) O. HAMMARSTEN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 467. 69) J. G. OTTO, Zeitschr. für physiol. Chem. 8, pag. 129. 70) O. HAMMARSTEN, PFLÜGER's Arch. 19, pag. 563; 22, pag. 431. 71) Vergl. auch KIESERITZKY, Die Gerinnung des Faserstoffs, Alkalialbuminats u. Acidalbumins, verglichen mit der Gerinnung der Kieselsäure; Inaug.-Dissert. Dorpat 1882; L. WOOLDRIDGE, Journ. of Physiol. 4, pag. 226 u. 367; Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1883, pag. 389. 72) LANDWEHR, PFLÜGER's Arch. 23, pag. 538. 73) DENIS, nouvelles études chim., physiol. et méd. sur les substances albuminoïdes, Paris, 1856; Mémoire sur le sang, Paris, 1859. 74) O. HAMMARSTEN, PFLÜGER's Archiv 30, pag. 437. 75) SCHERER, Ann. Chem. Pharm. 40, pag. 13. 76) Vergl. FRIEDREICH und KEKULÉ, VIRCHOW's Arch. 16, pag. 50; C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 250. 77) W. KÜHNE u. RUDNEFF, VIRCHOW's Arch. 33, pag. 66. 78) VIRCHOW, Compt. rend. 37, pag. 492 und 860. 79) MODRZEJEWSKI, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 1, pag. 426. 80) TH. WEYL, Zeitschr. f. physiol. Ch. 1, pag. 339. 81) C. SCHMIDT, s. KÜHNE, Physiol. Chemie, pag. 414. 82) E. RÜHLMANN, VIRCHOW's Arch. 87, pag. 325. 83) MÖRNER, PFLÜGER's Arch. 17, pag. 468. 84) A. DANILEWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 158. 85) ROLLET, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 84, III. Abth., Juli 1881. 86) JOHNSON, Journ. Chem. Soc. (2) 12, pag. 734. 87) J. SANDER, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1881, pag. 198. 88) LIEBERKÜHN, POGG. Ann. 86, pag. 117 u. 298. 89) J. SOYKA, PFLÜGER's Arch. 12, pag. 347. 90) MÖRNER, PFLÜGER's Arch. 17, pag. 468. 91) MÖRNER, Upsala läkareförenings forhandl. 13, pag. 24; HOFMANN-SCHWALBE, Jahresb. üb. d. Fortschr. d. Anat. u. Physiol. 7, II. Abth., pag. 344 (1878). 92) HARNACK, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 198. 93) SCHMIDT-MÜLHEIM, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1880, pag. 33. 94) R. FLEISCHER, VIRCHOW's Arch. 80, pag. 482. 95) BENCE JONES, Ann. Chem. Pharm. 67, pag. 97; W. KÜHNE, Zeitschr. f. Biol. 19, pag. 209; s. a. SALKOWSKI u. LEUBE, Der Harn, Berlin, 1882, pag. 351. 96) R. HERTH, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 90, III. Abth. Juni 1884; Monatsh. f. Chem. 5, pag. 266. 97) SCHMIDT-MÜLHEIM, Jahresb. d. Thierarzneisch. zu Hannover, Jahrgang 1879/80. 98) KÜHNE u. CHITTENDEN, Zeitschr. f. Biol. 19, pag. 159; 20. pag. 11. 99) KÜHNE, Verh. d. naturh. med. Ver. zu Heidelb. (2) 1, pag. 236. 100) J. G. OTTO, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 129. 101) Verh. d. naturhist. med. Ver. zu Heidelberg 1, Heft 3 u. 4 (1876). 102) Vergl. HOPPE-SEYLER, Physiol. Chemie, pag. 223 ff. 103) SCHMIDT-MÜLHEIM, Arch. f. (Anat. u.) Phys. 1879, pag. 39. 104) SCHMIDT-MÜLHEIM, PFLÜGER's Arch. 28, pag. 287. 105) F. HOFMEISTER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 253; 5, pag. 127; 6, pag. 51. 106) O. LÖW, PFLÜGER's Arch. 31, pag. 393. 107) PETRI, Zeitschr. f. physiol. Ch. 8, pag. 294. 108) HENNINGER, Compt. rend. 86, pag. 1413 u. 1464; De la nature et du rôle physiologique des peptones, Paris, 1878. 109) HOFMEISTER, Zeitschr. f. physiol. Ch. 2, pag. 206. 110) KÜHNE, Verh. d. naturhist. med. Ver. zu Heidelberg (2) 3, pag. 286. 111) SCHÜTZENBERGER, MALY's Jahresb. f. Thierch. 1875, pag. 299. 112) J. G. OTTO, PFLÜGER's Arch. 31, pag. 245. 113) SORET, Compt. rend. 97, pag. 1269. 114) J. MARSHALL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 81; G. HÜFNER, Journ. f. pr. Ch. (2) 22, pag. 362. 115) G. HÜFNER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 366. 116) OTTO, Zeitschr. f. phys. Ch. 7, pag. 57. 117) HÜFNER und OTTO, Zeitschr. f. physiol. Ch. 7, pag. 65. 118) G. HÜFNER u. R. KÜLZ, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 366. 119) R. KÜLZ, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 384. 120) HÜFNER, BÜCHELER, Zeitschr. f. physiol. Ch. 8, pag. 358 u. 366; s. a. OTTO, PFLÜGER's Arch. 31, pag. 240. 121) M. NENCKI u. N. SIEBER, Ber. d. d. chem. Ges. 17, pag. 2267; 18, pag. 392; vergl. auch HOPPE-SEYLER, ebenda, 18, pag. 601. 122) H. STRUVE, Journ. f. prakt. Ch. (2) 29, pag. 305. 123) DE JONGE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 225. 124) O. HAMMARSTEN, Zur Kenntniss des Caseïns und der Wirkung des Labferments; Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Upsala, 1877. 125) LUNDBERG, Upsala läkareфören. förhandl. 11, pag. 343; MALY's Jahresb. f. Thierch. 6, pag. 11. 126) KÖSTER, Upsala läkareforen. förhandl. 9, pag. 363 u. 452; MALY's Jahresber. f. Thierch. 4, pag. 135; 11, pag. 14. 127) O. HAMMARSTEN, Zeitschr. f. physiol. Ch. 7, pag. 227. 128) PH. BIEDERT, VIRCHOW's Arch. 60, pag. 352. 129) BIEL, MALY's Jahresb. f. Thierch. 4, pag. 166. 130) RADENHAUSEN, Zeitschr. f. physiol. Ch. 5, pag. 13 u. 272. 131) MAKRIS, MALY's Jahresb. f. Thierch. 6,

in den Samen), in den Thieren dagegen in sehr grosser, da sie in allen Organen und Flüssigkeiten derselben (Muskeln, Drüsen, Nerven, Blut etc.) die Hauptmasse

---

pag. 113. 132) LANGGAARD, VIRCHOW's Arch. 65, pag. 1. 133) HOPPE-SEYLER, Handbuch d. physiol. u. pathol. chem. Analyse, 5. Aufl., pag. 286. 134) SCHMIDT-MÜLHEIM, PFLÜGER's Arch. 28, pag. 243. 135) M. HOFFMANN, Ueber die Verdaulichkeit des Caseïns aus erhitzter Milch; Inaug.-Diss. Berlin, 1881; Med. Centralbl. 1882, pag. 759. 136) A. ROLLETT, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 39, II. Abth., pag. 308; Chem. Centralbl. 1860, pag. 401. 137) EICHWALD, Ann. Chem. Pharm. 134, pag. 177. 138) OBOLENSKY, HOPPE-SEYLER, medic. chem. Untersuch., pag. 590. 139) JERNSTRÖM, MALY's Jahresb. f. Thierch. 1880, pag. 34. 140) Zeitschr. f. physiol. Ch. 5, pag. 371; 6, pag. 74; 8, pag. 114. 141) GIACOSA, Zeitschr. f. physiol. Ch. 7, pag. 40. 142) MOROCHOWETZ, Petersb. med. Wochenschr. 1878, pag. 85. 143) SCHERER, Ann. Chem. Pharm. 82, pag. 135. 144) HAMMARSTEN, Zeitschr. f. physiol. Ch. 6, pag. 194. 145) HILGER, Journ. f. prakt. Ch. 102, pag. 418. 146) SCHAFER, Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 330. 147) v. MERING, Ein Beitrag z. Chemie d. Knorpels; Inaug.-Diss. Strassburg 1873. 148) BOEDEKER, Zeitschr. f. rat. Med. (2) 6, pag. 188; 8, pag. 144; (3) 10, pag. 153. 149) DE BARY, HOPPE-SEYLER, Medic.-chem. Untersuch., pag. 71. 150) PETRI, Ber. d. d. chem. Ges. 12, pag. 267. 151) KRUKENBERG, Zeitschr. f. Biol. 20, pag. 307. 152) v. MERING, HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Anal. 5. Aufl., pag. 301. 153) HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Anal. 5. Aufl., pag. 302. 154) MOROCHOWETZ, Petersb. med. Wochenschr. 1878, pag. 3. 155) LINDWALL, MALY's Jahresb. f. Thierch. 1881, pag. 38. 156) W. KÜHNE und A. EWALD, Verh. des naturh. med. Ver. zu Heidelberg 1, Heft 5 (1877). 157) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 86, pag. 767. 158) BLEUNARD, Compt. rend. 89, pag. 953; 90, pag. 612. 159) HORBACZEWSKI, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 80, II. Abth. Juniheft (1879). 160) HORBACZEWSKI, Zeitschr. f. physiol. Ch. 6, pag. 330. 161) ERLENMEYER u. SCHÖFFER, Journ. f. pr. Ch. 80, pag. 357. 162) WALCHLI, Journ. f. prakt. Ch. (2) 17, pag. 71. 163) HORBACZEWSKI, Privatmittheilung. 164) HILGER, Ber. d. d. chem. Ges. 6, pag. 166. 165) Vergl. SCHLOSSBERGER, Thierch., pag. 257. 166) WALTENBERGER, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 11, pag. 451. 167) STADELER, Ann. Chem. Pharm. 111, pag. 12. 168) CRAMER, Journ. f. prakt. Chem. 96, pag. 76. 169) BOURGEOIS, KOPP's Jahresber. 1875, pag. 882. 170) HOPPE-SEYLER, Med. chem. Untersuch., pag. 586; Physiol. Chemie, pag. 97. 171) KRUKENBERG, Vergleichend-physiol. Studien, I. Reihe, 5. Abth., pag. 32. 172) EWALD u. KÜHNE, Verh. d. naturh. med. Ver. zu Heidelberg 1, Heft 5 (1877). 173) EMICH, Monatsh. f. Chem. 6, pag. 95. 174) WEISKE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 460. 175) WEIDEL und CIAMICIAN, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 80, II. Abth., pag. 101; Monatsh. f. Ch. 1, pag. 279. 176) HORBACZEWSKI, Wien. Akad. Sitz.-Ber. 80, II. Abth. Juniheft (1879). 177) GAETHGENS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 299. 178) SCHÜTZENBERGER u. BOURGEOIS, Compt. rend. 82, pag. 262. 179) BLEUNARD, Compt. rend. 89, pag. 953; 90, pag. 612. 180) M. NENCKI, Ueb. d. Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas, Bern 1876. 181) J. JEANNERET, Journ. f. pr. Ch. (2) 15, pag. 353. 182) WEYL, Zeitschr. f. physiol. Ch. 1, pag. 339. 183) Vergl. bes. J. M. v. EDER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 19, pag. 294. 184) HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Anal. 5. Aufl., pag. 194. 185) F. HOFMEISTER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 299. 186) K. B. HOFMANN, Lehrbuch der Zoochemie, Wien 1876, pag. 23. 187) C. F. W. KRUKENBERG, Vergleichend-physiol. Studien, I. Reihe, 5. Abthlg., pag. 24. 188) STÄDELER, Ann. Chem. Pharm. 111, pag. 16. 189) POSSELT, Ann. Chem. Pharm. 45, pag. 192. 190) CROOCKEWIT, Scheikund. Onderzoek. 2, pag. 1; Annal. Chem. Pharm. 48, pag. 43. 191) FRÉMY, Ann. de chim. et de phys. (3) 43, pag. 96. 192) SCHLOSSBERGER, Thierchemie, pag. 243; Ann. Chem. Pharm. 98, pag. 99. 193) C. F. W. KRUKENBERG, Vergleichend-physiol. Studien, I. Reihe, 5. Abtheil., pag. 16. 194) KRUKENBERG, Ber. d. d. chem. Ges. 18, pag. 989. 195) SCHLOSSBERGER, Thierchemie, pag. 248. 196) KRUKENBERG, Vergleichend-physiol. Studien, I. Reihe, 5. Abth., pag. 1; II. Reihe, 1. Abthl., pag. 21. 197) S. a. KRUKENBERG, Ber. d. d. chem. Ges. 17, pag. 1843. 198) S. a. KRUKENBERG, Ueb. die Hyaline, Würzburg 1883. 199) Vgl. H. RITTHAUSEN, Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen, Bonn 1872; R. SACHSSE, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen, Leipzig 1877 (pag. 246). 200) H. RITTHAUSEN, Die Eiweisskörper etc.,

der festen Stoffe ausmachen. Nur der Harn, die Galle und der Schweiss sind im normalen Zustande eiweissfrei.

Die Bildung der Eiweisskörper aus den Elementen erfolgt nur in den Pflanzen. Die chemischen Vorgänge, welche sich dabei abspielen, sind noch vollständig in Dunkel gehüllt; man weiss nur betreffs der Materialien, dass der Stickstoff in letzter Linie von der Salpetersäure oder dem Ammoniak des Bodens geliefert wird. Wahrscheinlich wird indessen die Salpetersäure nicht unmittelbar zur Bildung des Eiweisses benutzt, sondern zunächst zum Aufbau von Säureamiden oder Amidosäuren, aus denen dann unter Einwirkung stickstofffreier Verbindungen (Glycose?) die Eiweisskörper hervorgehen (2). Unter den Säureamiden ist es namentlich das Asparagin (und Glutamin), welches bei diesen Prozessen eine hervorragende Rolle spielt; dasselbe häuft sich in Organen, welche arm an stickstofffreien Verbindungen sind, in beträchtlicher Menge an, und verschwindet daraus, wenn in Folge von Assimilationsprozessen die Gelegenheit zur Entstehung von Eiweiss gegeben ist. O. Loew (3) hat im Hinblick auf diese Bedeutung des

pag. 229. 201) Ebenda, pag. 12. 202) Ebenda, pag. 6. 203) Th. Weyl u. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 13, pag. 367. 204) Ritthausen, Die Eiweisskörper etc., pag. 48. 205) Ebenda, pag. 121. 206) Ebenda, pag. 57. 207) Ebenda, pag. 129. 208) Ebenda, pag. 64, 89 u. 110. 209) Ebenda, pag. 230. 210) Th. Weyl, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 72. 211) Ritthausen, Journ. f. prakt. Ch. (2) 29, pag. 360. 212) Dumas u. Cahours, Sachsse, Die Farbstoffe etc., pag. 267. 213) Ritthausen, Die Eiweisskörper etc., pag. 36. 214) Ebenda, pag. 91. 215) Ebenda, pag. 105. 216) Ebenda, pag. 35. 217) Ebenda, pag. 154. 218) Ebenda, pag. 203 u. folgd. 219) Ritthausen, Journ. f. prakt. Ch. (2) 24, pag. 224; 26, pag. 422 u. 504; 29, pag. 448. 220) Ritthausen, Die Eiweisskörper etc., pag. 231. 221) Maschke, Bot. Zeit. 1859. 222) Schmiedeberg, Zeitschr. f. physiol. Ch. 1, pag. 205. 223) E. Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. (2) 19, pag. 331. 224) Schimper, Unters. üb. d. Proteïnkrystalloide der Pflanzen, Inaug.-Dissert., Strassburg 1878; Zeitschr. f. Krystallogr. etc. 5, pag. 131 (enthält auch zahlreiche Literaturangaben). 225) Ritthausen, Journ. f. prakt. Ch. (2) 24, pag. 221. 226) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. (2) 26, pag. 422 u. 504. 227) Ritthausen, Journ. f. prakt. Ch. (2) 24, pag. 257. 228) Ritthausen, Die Eiweisskörper etc., pag. 231. 229) Ritthausen, Pflüger's Arch. 21, pag. 81. 230) G. Grübler, Journ. f. prakt. Chem. (2) 23, pag. 97. 231) Barbieri, Journ. f. prakt. Ch. (2) 18, pag. 102. 232) Ritthausen, Pflüger's Archiv 16, pag. 15; 21, pag. 81; Journ. f. prakt. Ch. (2) 23, pag. 481; 25, pag. 130. 233) H. Vines, Proc. Roy. Soc. London 30, pag. 387; 31, pag. 59. 234) O. Schmiedeberg, Zeitschr. f. physiol. Ch. 1, pag. 205. 235) E. Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. (2) 19, pag. 331. 236) R. Sachsse, Die Farbstoffe etc., pag. 316. 237) Th. Weyl, Zeitschr. f. physiol. Ch. 1, pag. 72. 238) Ritthausen, Pflüger's Archiv 16, pag. 301. 239) H. Vines, Proc. Roy. Soc. London 28, pag. 218; Journ. of Physiol. 3, pag. 93. 240) Schulze u. Barbieri, Chem. Centralbl. (3) 12, pag. 714, 731, 747, 761. 241) Nencki u. Schaffer, Journ. f. pr. Ch. (2) 20, pag. 443. 242) Schaffer; Journ. f. prakt. Ch. (2) 23, pag. 302. 243) Nencki, Ber. d. d. chem. Ges. 17, pag. 2605. 244) Giftige Eiweissstoffe im Schlangengift s. Pedler, Proc. Roy. Soc. London 27, pag. 17 *(Naja tripudians)*; Brunton and Fayrer, ebenda 27, pag. 465 *(Cobra)*; Weir Mitchell and Reichert, the Med. News 1883, April 28; Hofmann-Schwalbe, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. d. Anat. u. Physiol. 1883, II. Abthlg., pag. 245; Eiweissstoffe der Leber: Plósz, Pflüger's Arch. 7, pag. 371; der Milz: Piccard, Compt. rend. 87, pag. 606; der Schilddrüse: Bubnow, Zeitschr. f. physiol. Ch. 8, pag. 1; der Krystalllinse: A. Béchamp, Compt. rend. 90, pag. 1255; der Hydroceleflüssigkeit: J. Béchamp, Compt. rend. 87, pag. 67; 88, pag. 608. 245) Lubavin, Hoppe-Seyler, med. chem. Unters., pag. 463. 246) E. Pflüger, Pflüger's Arch. 10, pag. 251. 247) O. Loew, Pflüger's Arch. 30, pag. 348, 363, 368; 32, pag. 113; vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 16, pag. 2707; O. Loew u. Th. Bokorny, Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma, München 1882. 248) J. E. Johansson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 310. 249) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Ch. 9, pag. 63 u. 253.

Asparagins für die Eiweissbereitung die Ansicht ausgesprochen, dass diese auf einer Condensation von Asparaginsäurealdehyd unter Austritt von Wasser beruhe. Ein experimenteller Beweis ist indessen für diese Hypothese (welche kaum von der Entstehung verschieden zusammengesetzter Eiweisskörper Rechenschaft geben dürfte) noch nicht erbracht worden, und man kann einen solchen auch nicht in der Thatsache finden, dass beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Asparaginsäureanhydrid ein colloïder Körper entsteht, welcher gewisse Eigenschaften (Coagulation seiner wässrigen Lösung beim Erhitzen, sogen. Biuretreaction) mit den Eiweisskörpern gemein hat (GRIMAUX 4), denn es fehlt gegenwärtig noch der genaue Nachweis, dass dieser, den Eiweisskörpern in gewisser Hinsicht allerdings vergleichbare Körper dieselbe Constitution wie diese besitzt.

Die Bedeutung des Eiweisses für den Haushalt der Natur ist eine ausserordentlich hohe, wie schon daraus hervorgeht, dass es ein nie fehlender Bestandtheil alles pflanzlichen und thierischen Protoplasmas ist. Für die Thiere ist es ein äusserst wichtiges Nahrungsmittel, da diesen die Fähigkeit zur eigentlichen Eiweisssynthese abgeht. Trotzdem muss man einräumen, dass auch der Thierorganismus Eiweiss aus einfacheren Verbindungen synthetisch erzeugen kann, aber nur aus den Bruchstücken, welche aus fertigem Eiweiss bei der Verdauung entstehen, denn die Eiweissstoffe im Organismus des Pflanzenfressers sind durchaus nicht identisch mit den pflanzlichen seiner Nahrung. Letztere müssen also im Thierkörper eine Umwandlung erleiden, durch welche sie in thierisches Eiweiss übergeführt werden. Auch enthält der Thierkörper manche Stoffe, welche den Pflanzen fehlen, und welche bei ihrer Zersetzung eigentliche Eiweisskörper liefern (z. B. Haemoglobin); diese müssen also im Thierkörper selbst synthetisch erzeugt werden, aber auf welche Art und Weise dies geschieht, ist noch völlig unbekannt. Erwähnt werden möge noch, dass man in neuerer Zeit die Ansicht ausgesprochen hat, dass das lebende (active) Eiweissmolekül eine andere chemische Constitution besitze als das abgestorbene (PFLÜGER 246) und dass der Tod des Eiweisses eben auf dieser inneren Umlagerung beruhe; O. LOEW (247) findet eine Stütze für diese Ansicht in der Thatsache, dass das lebende Protoplasma gewisser Algen im Stande ist, Silber aus sehr verdünnter alkalischer Lösung zu reduciren, irgendwie getödtetes aber nicht. —

Die Anzahl der gegenwärtig näher bekannten Eiweisskörper ist verhältnissmässig gering, indessen deuten gewisse Thatsachen darauf hin, dass gar manche derselben, welche wir jetzt, trotz ihrer verschiedenen Herkunft (aus analogen Organen verschiedener Thier- und Pflanzenspecies), wegen ihrer ausserordentlichen Aehnlichkeit als identisch ansehen, sich später bei noch eingehenderer Untersuchung als von einander verschieden ausweisen werden; ein solcher Fall liegt z. B. bei dem Serumalbumin vor, dessen optisches Verhalten je nach seiner Abstammung gewisse Verschiedenheiten erkennen lässt.

Zusammensetzung der Eiweisskörper. Alle Eiweisskörper bestehen aus C, H, N und O; die meisten enthalten ausserdem noch S, und einige wenige auch noch P, Fe oder Cu. Beim Verbrennen hinterlassen sie gewöhnlich (auch abgesehen von Fe und Cu) etwas Asche, welche meist aus phosphorsaurem Kalk, Magnesia etc. besteht; in neuerer Zeit ist es aber gelungen, manche Eiweisskörper auch aschefrei darzustellen. Auf die Bedeutung dieser Aschenbestandtheile, ob dieselben nur Verunreinigungen oder integrirende Bestandtheile des Eiweissmoleküls darstellen, wird später noch zurückzukommen sein. Die quantitative

Zusammensetzung der aschefrei gedachten Eiweisskörper schwankt im Allgemeinen etwa zwischen folgenden Werthen:

Kohlenstoff	50·0—55·0%,
Wasserstoff	6·8— 7·3%,
Stickstoff	15·4—18·2%,
Schwefel	0·4— 5·0%,
Sauerstoff	22·8—24·1%,

doch sind in einzelnen Fällen auch noch niedrigere oder höhere Zahlen erhalten worden.

Diese Grenzen sind also nicht allzu weite, so dass man schon aus der Elementarzusammensetzung eines Körpers einen Schluss auf seine eiweissartige Natur ziehen kann. Dabei mag aber darauf hingewiesen werden, dass die vorliegenden Analysen noch keineswegs die Ableitung und Aufstellung von Formeln gestatten, denn das Molekulargewicht der Eiweisskörper ist so hoch, dass ein analytischer Fehler von 0·01% hier dieselbe Bedeutung hat, wie sonst ein solcher von 0·1%.

Allgemeines chemisches Verhalten der Eiweisskörper. Dieselben sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich; einige lösen sich auch etwas in Weingeist; in Aether sind alle unlöslich. Die meisten kennt man nur im amorphen Zustande, einige vegetabilische aber auch krystallinisch (33). Von den in Wasser unlöslichen lösen sich viele (die sogen. Globuline) in Lösungen neutraler Salze der Alkalien und alkalischen Erden auf und werden durch Wasser wieder gefällt; fast alle lösen sich in verdünnten, wässrigen Alkalien nud Säuren, erleiden aber dabei durch einen Ueberschuss dieser Reagentien in der Regel gewisse Veränderungen, und manche quellen auch in diesen Lösungsmitteln nur auf. Alle diese Lösungen sind linksdrehend. Aus denselben werden die Eiweisskörper gefällt durch: 1. conc. Mineralsäuren, besonders Salpetersäure und Metaphosphorsäure; 2. Ferrocyanwasserstoff, bez. gelbes Blutlaugensalz und Essigsäure; Platincyanwasserstoff; 3. organische Säuren, besonders auf Zusatz concentrirter Salzlösungen (Kochsalz, Glaubersalz); 4. Gerbsäure (aus saurer Lösung); 5. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure (Kieselwolframsäure) (aus saurer Lösung); 6. Kaliumquecksilberjodid oder Kaliumwismuthjodid (aus saurer Lösung); 7. viele Metallsalze (z. B. von Cu, Pb, Ag, Hg); 8. Chloral, Trichloressigsäure; Phenol, Pikrinsäure; 9. Alkohol; 10. Erhitzen zum Kochen (aus neutraler oder schwach saurer Lösung); 11. Xanthogensäure aus saurer Lösung (32). 12. Von besonderem Interesse ist noch das Verhalten der Taurocholsäure gegen Eiweisskörper. Albumin und Syntonin werden durch dieselbe quantitativ gefällt, so dass Phosphorwolframsäure im Filtrat keinen Niederschlag mehr erzeugt; Hemialbumose und Pepton werden dagegen nicht gefällt, der in ihren Lösungen entstandene Niederschlag besteht vielmehr aus reiner Taurocholsäure (Maly 44). Nur die unter 4., 5. und 6. angeführten Reagentien fällen alle Eiweisskörper ohne Ausnahme, die anderen wirken nicht ebenso sicher. Durch Kochen mit Millon's Reagens (zur Darstellung desselben wird Quecksilber in dem gleichen Gewichte starker Salpetersäure erst in der Kälte, zuletzt in der Wärme gelöst, die Lösung mit 2 Vol. Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen von dem krystallinischen Bodensatze klar abgegossen) werden die Eiweisskörper (mit Ausnahme der Glutinoïde) mehr oder weniger stark roth gefärbt. Setzt man zu einer Eiweisslösung etwas Kupfervitriol und dann Natronlauge und kocht, so färbt sich die Flüssigkeit violett oder roth (sogen. Biuretreaction); feste Eiweisskörper betupft man mit

etwas Kupferlösung, dann mit Kalilauge und spült das überschüssige Kupferoxydhydrat ab, sie zeigen dann violette Färbung (5). Mit conc. Salpetersäure gekocht färben sich die Eiweisskörper gelb oder geben eine gelbe Lösung; durch Alkalien oder Ammoniak geht die Farbe in orange über (sogen. Xanthoproteïnreaction). Werden Eiweisskörper in Eisessig gelöst und dann mit conc. Schwefelsäure versetzt, so färbt sich die Lösung schön violett mit schwacher Fluorescenz und zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen b und F (6). Mit conc. Schwefelsäure und etwas Zuckerlösung behandelt, geben die Eiweisskörper ebenfalls eine rothe bis violette Färbung (7). Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure erzeugt mit festen Eiweisskörpern eine schöne blaue Färbung (8); auch in conc. Salzsäure lösen sich dieselben mit blauer bis brauner Farbe auf. Die zuletzt angeführten Reactionen sind indessen nur mit Vorsicht zu verwerthen und nur in ihrer Gesammtheit für die Eiweisskörper charakteristisch, da dieselben auch vielen anderen Substanzen, besonders den Zersetzungsprodukten der Eiweisskörper zukommen; so z. B. werden Tyrosin und Phenol durch MILLON's Reagens ebenfalls geröthet (41), Biuret giebt mit Kupferlösung und Alkalien eine rothe Lösung u. s. w. Ueber die Empfindlichkeit der wichtigsten angeführten Reactionen liegen Angaben von HOFMEISTER (9) vor; nach ihm tritt die Biuretreaction noch ein bei einer Verdünnung von 1:2000, nicht mehr bei 1:10000; conc. Salpetersäure fällt noch bei einer Verdünnung von 1:20000, ebenso Kochen mit conc. Kochsalzlösung und Essigsäure; MILLON's Reagens giebt noch deutliche Rothfärbung bei 1:20000; Ferrocyankalium und Essigsäure fällen noch bei 1:50000, nicht mehr bei 1:100000, während Tannin, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdaensäure, Kaliumquecksilber- und Kaliumwismuthjodid noch saure Lösungen von 1:100000—200000 fällen, resp. trüben.

Zersetzungen der Eiweisskörper. Die Produkte, welche aus den Eiweisskörpern unter dem Einflusse verschiedener Reagentien hervorgehen, sind ausserordentlich mannigfaltig und zahlreich, sodass eine Trennung derselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man erhält aber in der Regel dieselben Produkte durch dasselbe Reagens, gleichgültig, welchen Eiweisskörper man der Zersetzung unterwirft; nur in seltenen Fällen treten besondere Spaltungsprodukte auf, und für gewöhnlich schwankt nur das gegenseitige Verhältniss, in welchem sie entstehen. Bei manchen Zersetzungen treten ganze Reihen homologer Körper auf, so dass man sich fragen muss, ob dieselben sämmtlich aus einem und demselben Eiweissmolekül stammen, oder nicht vielmehr aus verschiedenen. Eine Beantwortung dieser wichtigen Frage in dem einen oder anderen Sinne lässt sich gegenwärtig noch nicht mit aller Sicherheit geben; dies wird erst möglich sein, wenn solche Zersetzungen an nachweislich reinen Substanzen studirt worden sind. Bisher hat man sich, wegen der ausserordentlichen Schwierigkeiten, die sich der Beschaffung reinen Materials in genügender Menge entgegenstellen, meist begnügt, derartige Versuche an solchen Eiweissstoffen anzustellen, welche von der Natur in grösserer Menge und von annähernd gleichbleibender Beschaffenheit dargeboten werden, z. B. Hühnereiweiss, Milchcaseïn, Wolle etc.; allein wenn es auch als ausgemacht gelten kann, dass solche Naturprodukte einen Eiweisskörper in überwiegender Menge enthalten, dessen Zersetzungsprodukte also auch bedeutend vorwalten werden, so ist es doch andererseits ebenso sicher, dass neben diesen auch noch andere in wechselnden Mengen vorhanden sind und das Auftreten besonderer Produkte veranlassen können. Es liegt hier offenbar ein ganz ähnlicher Fall vor, wie bei den Fetten, welche so

wie sie in der Natur vorkommen, ebenfalls bei der Verseifung stets ein Gemenge verschiedener Fettsäuren aus verschiedenen Reihen liefern; hier wissen wir aber jetzt, dass dies nur darauf beruht dass alle natürlichen Fette Gemenge verschiedener Glycerinäther je einer Säure sind und dass gemischte Glycerinäther (z. B. ein Stearinpalmitinsäureglycerid) in der Natur nicht vorkommen. Dem entsprechend wäre es sehr wohl möglich, dass die bisherigen Untersuchungen nur desshalb eine so grosse Mannigfaltigkeit der Zersetzungsprodukte ergeben haben, weil die angewandten, von der Natur unmittelbar dargebotenen Eiweisskörper noch complicirte Gemenge einander sehr ähnlicher, vielleicht homologer Verbindungen sind, die wir mit unseren jetzigen Hilfsmitteln noch nicht zu trennen vermögen; dass aber das einzelne Eiweissmolekül, das chemische Individuum, nur eine beschränkte Anzahl Zersetzungsprodukte liefern würde. Andererseits ist aber wohl zu beachten, dass durchaus nicht alle beobachteten Spaltungsprodukte unmittelbar aus dem Eiweiss entstanden zu sein brauchen, sondern dass vielmehr die zuerst gebildeten theilweise selbst wieder weiter zersetzt werden können unter Bildung neuer Substanzen. So z. B. zerfallen die von SCHÜTZENBERGER erhaltenen Glukoproteïne leicht weiter in Leucine und Leuceïne (s. unten). Man erkennt hieraus, wie wichtig es sein wird, solche Untersuchungen mit reinen Eiweissstoffen zu wiederholen; das geeignetste Material dazu werden wahrscheinlich die krystallisirten pflanzlichen Globuline abgeben, sobald man im Stande sein wird, dieselben in beliebigen Mengen rein darzustellen.

Am eingehendsten ist bis jetzt die Spaltung der Eiweisskörper unter dem Einflusse des Barythydrats untersucht worden. SCHÜTZENBERGER (10) fand, dass beim Erhitzen von Hühnereiweiss (und anderen Eiweissstoffen) mit überschüssigem Barythydrat und etwas Wasser auf 200—250° vollständige Zersetzung desselben eintritt unter Bildung von Ammoniak, Spuren anderer flüchtiger Verbindungen (Pyrrol etc.), Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure und einem »*résidu fixe*«, der ein Gemenge von krystallisirbaren Amidosäuren darstellt (der Schwefel des Eiweisses bildet schwefligsauren Baryt). Diese Zersetzung erfolgt unter Wasseraufnahme und zwar wenigstens in zwei Phasen; bei niedrigerer Temperatur ist die Menge der einfachsten Produkte geringer, als bei höherer, und der fixe Rückstand ist (bei 110—115° gewonnen) unkrystallisirbar, giebt eine schäumende wässrige Lösung nnd nähert sich in seiner Zusammensetzung noch sehr dem angewandten Eiweiss. Folgende kleine Tabelle giebt einen Ueberblick über diese Verhältnisse:

Albumin: Barythydrat: (Gewichtstheile)	1:3	1:2	1:2	1:2	1:5	1:3	1:6
Temperatur:	nur gekocht	100°	115—120°	140—150°	175°	200°	250°
Dauer des Erhitzens:	30′—1 h	12 h	12 h	12 h	48 h	120 h	6 h
Ammoniak	1·1—1·3 %	2·1 %	2·3 %	3·1 %	4·03 %	3·95 %	4·41 %
Kohlensaurer Baryt . .	Spur	3·6 %	4·7 %	10·5 %	10·7 %	11·0 %	12·5 %
Oxalsaurer Baryt . . .	Spur	3·4 %	4·3 %	5·0 %	17·6 %	8·6 %	24·2 %
Essigsäure	—	—	—	2·7 %	4·92 %	3·78 %	5·4 %

Die Quantität des fixen Rückstandes schwankt dabei zwischen 96 und 97 % des angewandten Eiweisses; seine Elementarzusammensetzung ist sehr constant, sie wurde gefunden zu: 47·7—49·5 % C, 7·7—8·3 % H, 12·4—13·0 % N, und nur bei kurzem Erhitzen mit wenig Baryt auf 115° zu: 51·5 % C, 7·4 % H und 13·6 % N. Durch sehr oft wiederholte fraktionirte Krystallisation wurden aus diesem fixen Rückstande Glieder folgender Reihen isolirt:

1. $C_nH_{2n+1}NO_2$, Leucine: $C_3H_7NO_2$; $C_4H_9NO_2$; $C_6H_{13}NO_2$.
2. $C_nH_{2n-1}NO_2$, Leuceïne: $C_4H_7NO_2$; $C_6H_{11}NO_2$.
3. $C_mH_{2m}N_2O_4$, Glukoproteïne: $C_7H_{14}N_2O_4$; $C_9H_{18}N_2O_4$.
4. $C_nH_{2n-3}NO_2$: $C_7H_{11}NO_2$ (Tyroleucin).
5. $C_nH_{2n-1}NO_4$: $C_4H_7NO_4$ (Asparaginsäure); $C_5H_9NO_4$.
6. $C_nH_{2n-3}NO_3$: $C_5H_7NO_3$ (Glutiminsäure).
7. $C_nH_{2n-2}N_2O_6$: $C_9H_{16}N_2O_6$ } treten nicht immer auf.
8. $C_nH_{2n-4}N_2O_6$: $C_{10}H_{16}N_2O_6$; $C_{11}H_{18}N_2O_6$ }
9. $C_nH_{2n}N_2O_5$: $C_8H_{16}N_2O_5$; $C_{11}H_{22}N_2O_5$.
10. $C_nH_{2n-7}NO_3$: $C_9H_{11}NO_3$ (Tyrosin).

Die Mengen, in denen diese Körper, resp. Körperklassen, bei der Eiweissspaltung auftreten, sind sehr ungleich; die Hauptmasse, 82—84%, bilden die Leucine und Leuceïne, bez. Glukoproteïne, und daher rührt es, dass die Elementarzusammensetzung des fixen Rückstandes sehr annähernd mit der nach der Formel $x(C_nH_{2n}N_2O_4)$ berechneten übereinstimmt, wenn n etwas kleiner als 9 genommen wird. Zur Charakteristik der aufgeführten Körperklassen mag hier noch erwähnt werden, dass die sogen. Glukoproteïne wahrscheinlich nur Verbindungen von Leucinen und Leuceïnen sind und durch längere Einwirkung oder bei höherer Temperatur durch Baryt in diesem Sinne gespalten werden. Ferner zerfallen die Körper $C_nH_{2n-4}N_2O_6$ mit schmelzendem Kalihydrat in Leucine und Oxalsäure, und dass sie sich gegen Baryt ähnlich verhalten, scheint aus dem Umstande hervorzugehen, dass bei hoher Temperatur (250°) die Menge der Oxalsäure erheblich zunimmt. (Bemerkenswerth erscheint auch der Umstand, dass unter den oben aufgeführten Körpern sich, mit alleiniger Ausnahme des Tyrosins und des Tyroleucins, kein einziger findet, welcher auf 1 At. N mehr als 6 At. C enthielte, und dass die kohlenstoffreicheren sämmtlich Reihen mit 2 At. N angehören und nach Art der Glukoproteïne der Spaltung in einfachere Produkte fähig sind. Daraus dürfte hervorgehen, dass im Eiweissmolekül ursprünglich keine Radikale mit mehr als C_6 oder C_9 enthalten sind und dass, wenn im thierischen Organismus wirklich Fett aus Eiweiss entsteht, dieser Vorgang nicht auf einer einfachen Abspaltung desselben aus dem Eiweiss beruht, sondern vielmehr auf einer Synthese aus den primär entstandenen kohlenstoffärmeren Spaltungsprodukten.) SCHÜTZENBERGER hat versucht, die besprochenen Zersetzungen unter der Voraussetzung, dass stets 1 Mol. Tyrosin aus 1 Mol. Eiweiss entsteht, und dass die Bildung des Pyrrols etc. einstweilen als unbedeutend unberücksichtigt bleiben kann und unter Zugrundelegung seiner Analysen des fettfreien, bei 140° getrockneten, coagulirten Eiweisses (52·8% C; 7·16% H; 16·54% N; aschefrei berechnet), durch Gleichungen auszudrücken, welche hier Platz finden mögen:

I. 1 Thl. Eiweiss mit 2 Thln. Barythydrat bei 100—110°:

$$\underbrace{C_{240}H_{387}N_{65}O_{75}S_3}_{\text{Eiweiss}} + 28H_2O = 8NH_3 + C_2H_2O_4 + CO_2 + 2C_2H_4O_2 + \underbrace{C_{233}H_{409}N_{57}O_{93}}_{\text{fixer Rückstand.}} + S_3$$

II. 1 Thl. Eiweiss mit 5—6 Thln. Barythydrat bei 180°:

$$C_{240}H_{387}N_{65}O_{75}S_3 + 60H_2O = 16NH_3 + 4C_2H_2O_4 + 3CO_2 + 4C_2H_4O_2 + C_{221}H_{435}N_{49}O_{105} + S_3.$$

III. 1 Thl. Eiweiss mit 6 Thln. Barythydrat bei 250°:

$$C_{240}H_{387}N_{65}O_{75}S_3 + 62H_2O = 17NH_3 + 6C_2H_2O_4 + 3CO_2 + 5C_2H_4O_2 + C_{215}H_{428}N_{48}O_{97} + S_3.$$

Man ersieht aus diesen Gleichungen, dass, je weiter die Zersetzung getrieben wird, desto mehr Wasser aufgenommen, desto mehr Ammoniak, Oxalsäure, Kohlensäure und Essigsäure gebildet wird, und dass die Zusammensetzung des »fixen Rückstandes — 1 Mol. Tyrosin« sich immer mehr der Formel $C_mH_{2m}N_2O_4$, also derjenigen der Glukoproteïne nähert. Die Menge des Ammoniaks beträgt anfangs mehr als 2 Mol. auf je 1 Mol. Kohlensäure und Oxalsäure, in der III. Gleichung etwas weniger, ein Verhältniss, wie wir es auch bei der Zersetzung des Harnstoffs und des Oxamids kennen; doch darf hieraus noch nicht geschlossen werden, dass das Eiweiss ein sehr complexes Ureïd oder Oxamid sei, da alle Bemühungen, diese letzteren daraus zu erhalten, bisher gescheitert sind, da ferner die Abspaltung des Ammoniaks der Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure durchaus nicht parallel geht, und endlich im fixen Rückstande Verbindungen vorkommen, welche bei der Zersetzung mit Kalihydrat Oxalsäure liefern, aber wahrscheinlich nicht dem Oxamide, sondern der Hippursäure analog constituirt sind (s. oben No. 8). Ganz ähnlich wie das Albumin verhalten sich nach BLEUNARD (31) auch die Albumoïde, Glutinoïde und das Legumin der Erbsen gegen Barythydrat, nur liefert letzteres vorwiegend die Glukoproteïne, $C_7H_{14}N_2O_4$ und $C_{10}H_{20}N_2O_4$, während $C_9H_{18}N_2O_4$ in geringerer Menge auftritt. Nach Versuchen von L. LIEBERMANN (40) entsteht aus Eiweiss durch Einwirkung von Barythydrat bei 150° etwas Stickstoff, bei 240—250° auch noch Wasserstoff.

Ausser SCHÜTZENBERGER hat auch O. NASSE (11) die Einwirkung des Barythydrates auf Eiweisskörper untersucht, indem er die Menge des beim Kochen derselben mit Barytwasser entweichenden Ammoniaks bestimmte. Er fand, dass die Menge des letzteren für verschiedene Eiweissstoffe verschieden ist, und dass namentlich die Syntonine und Albuminate weniger Ammoniak entwickeln, also weniger locker gebundenen Stickstoff enthalten, als die Substanzen, aus denen sie dargestellt wurden. Wird Eiweiss (Fibrin, Albumin oder Caseïn) mit Kalihydrat geschmolzen, so entstehen andere Produkte; zunächst entweicht viel Ammoniak (mit Spuren von Pyrrol und organischen Basen), dann Wasserstoff, wobei die anfangs braune Schmelze allmählich gelb wird. In diesem Zeitpunkte enthält dieselbe Indol, Skatol, Phenol, Leucin, Tyrosin, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure (Buttersäure nur nach langem oder starkem Schmelzen) (12). Die fetten Säuren entstehen unter der Einwirkung des schmelzenden Kalis aus den Leucinen, das Phenol aus dem Tyrosin; ob aus letzterem auch Indol und Skatol entstehen, ist noch nicht erwiesen, aber zu vermuthen. Mit conc. Kalilauge gekocht giebt Eiweiss Schwefelkalium, mit verdünnter nicht (43).

Ganz ähnlich wie gegen starke Basen verhalten sich die Eiweisskörper gegen starke Säuren. Wendet man concentrirte Salzsäure an, so lösen sich die Eiweisskörper häufig zunächst mit blauer Farbe, die aber bald bei weiterem Erhitzen in Braun übergeht und immer dunkler wird. Die Entstehung dieser dunkelgefärbten Produkte wird vermieden, und die völlige Zersetzung unter Bildung krystallisirbarer Substanzen erreicht, wenn man der Salzsäure noch Zinnchlorür zusetzt. HLASIWETZ und HABERMANN (13), von denen diese Methode angegeben wurde, erhielten vermittelst derselben aus Casein Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, Ammoniak, Schwefelwasserstoff; HORBACZEWSKI (14) dieselben Produkte aus Horn und menschlichen Haaren; Glutaminsäure, Leucin, Glycocoll, Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Leim und Hornhaut (in letzterem Falle auch noch Spuren von Tyrosin). E. SCHULZE und J. BARBIERI erhielten auf dieselbe Weise aus Kürbissameneiweiss (15) auch noch Phenyl-α-amidopropionsäure.

aus Conglutin (aus Lupinen) durch HCl: Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure und Phenyl-α-amidopropionsäure, und dieselben Produkte auch durch Barythydrat nach SCHÜTZENBERGER (in einem Falle anscheinend auch Bernsteinsäure), nur zeigte sich insofern ein Unterschied, als die mit Salzsäure dargestellten Produkte optisch activ, die mit Barythydrat dargestellten aber optisch inactiv waren (249). SCHÜTZENBERGER's Tyroleucin ist nach E. SCHULZE wahrscheinlich ein Gemenge oder eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit Phenyl-α-amidopropionsäure, und auch die Leucëine enthalten möglicherweise die letztgenannte Säure (249).

Schwefelsäure wirkt ähnlich wie Salzsäure, doch scheint die Zersetzung nicht so glatt zu verlaufen und schwieriger zu Ende zu führen sein; hauptsächlich entstehen Leucin und Tyrosin, bez. Glycocoll, neben sehr wenig Asparaginsäure [aus Horn (16)] und unkrystallinischen Produkten, welche vielleicht erst bei weiterer Zersetzung Glutaminsäure und Asparaginsäure geben.

In conc. Schwefelsäure schwillt (Eier-) Albumin auf und bildet Albuminmonosulfonsäure: $C_{72}H_{107}(SO_3H)N_{18}SO_{22}$ (LOEW 17), welche in Wasser und verdünnten Säuren nicht, in Alkalien leicht löslich ist. Ein Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 3 Vol. conc. Schwefelsäure löst Albumin in der Kälte allmählich klar auf (ohne Entwicklung von Untersalpetersäure) und lässt beim Verdünnen mit Wasser Hexanitroalbuminsulfonsäure: $C_{72}H_{101}(NO_2)_6(SO_3H)N_{18}SO_{22}$ fallen, welche ein gelbliches, in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren nicht, in verdünnten Alkalien mit rother Farbe unverändert lösliches Pulver darstellt und durch Schwefelammonium in Hexamidoalbuminsulfonsäure umgewandelt wird. Letztere ist ein bräunlichgelbes, in verdünnten Alkalien und in conc. Salzsäure lösliches Pulver, welches durch MILLON's Reagens nicht geröthet wird; starke Alkalien zersetzen sie unter starker Ammoniakentwicklung (LOEW 17).

Bei Gegenwart von Wasser werden die verschiedenartigsten Eiweisskörper durch Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gelb gefärbt und allmählich in ein gelbes Pulver, die Xanthoproteïnsäure MULDER's (18), umgewandelt. Dieselbe bildet gelbe bis rothe, amorphe Salze, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löslich in Salpetersäure, welch' letztere Lösung beim Kochen unter Bildung von Oxalsäure farblos wird. Sie ist jedenfalls noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Mit conc. Königswasser (19) (2 Vol. rauchende Salpetersäure + 1 Vol. conc. Salzsäure) erhitzt geben Hühnereiweiss, Kleber und Muskelfleisch unter heftigem Aufschäumen flüchtige, Auge und Nase stark angreifende Produkte (Chlorazol) und im Rückstande verschiedene chlorhaltige Substanzen, welche beim abermaligen Erhitzen mit conc. Salpetersäure unter Bildung flüchtiger, krystallinischer, chlorhaltiger Säuren neue Mengen von Chlorazol übergehen lassen; ausserdem entstehen Schwefelsäure, Oxalsäure, Fumarsäure. Das Chlorazol ist höchst wahrscheinlich selbst noch ein Gemenge verschiedener, dem Chlorpikrin analoger und homologer Substanzen (STRECKER).

Mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt lassen Albumin, Fibrin und Casein zunächst eine Flüssigkeit von sehr scharfem, zu Husten und Thränen reizendem Geruch übergehen; später wird der Geruch mehr bittermandelartig. In diesem Destillate finden sich die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Ameisensäure und Benzoesäure, sowie die genannten Säuren selbst, ferner Capronsäure, Valeriansäure, doch entstehen diese Produkte aus den genannten Eiweisskörpern anscheinend nicht in genau derselben Menge.

Theilweise andere Produkte werden dagegen bei Anwendung von Chrom-

säure und Schwefelsäure erhalten; hier entsteht stets viel Blausäure und Valeronitril, nur sehr wenig Ameisensäure, ferner Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoesäure, ein schweres Oel (nach Zimmtöl riechend), Propionsäurealdehyd und Propionsäure. Auch der Leim liefert bei diesen Oxydationen ganz dieselben Produkte (20), aber nur wenig oder gar kein Propionsäurealdehyd mit Braunstein und Schwefelsäure, mit Chromsäure auch Acetonitril und Propionitril (FROEHDE). Die Nitrile entstehen, wie LIEBIG (21) gezeigt hat, durch Oxydation aus den Amidosäuren, das Valeronitril (Isobutylcyanür) aus dem Leucin (Amidocapronsäure).

Durch Ozon werden Albumin- und Leimlösungen bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt (GORUP-BESANEZ 38); auch gewöhnlicher Sauerstoff wirkt bei Gegenwart von Holzkohle (und etwas Kalilauge) oder Kupferdrehspänen und Ammoniak oxydirend, wobei salpetersaures Ammon, Oxalsäure, Schwefelsäure, eine leimartige und eine saure Substanz entstehen (O. LÖW 39).

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali glaubten BÉCHAMP (22) und später RITTER (23) aus verschiedenen Eiweisskörpern Harnstoff erhalten zu haben, doch konnten STÄDELER (24), LÖW (25) und TAPPEINER (26) diese Angabe nicht bestätigen, und LOSSEN (27) wies neuerdings nach, dass bei dieser Reaction nicht Harnstoff, sondern kleine Mengen von Guanidin gebildet werden. Treibt man die Oxydation nicht zu weit, lässt man z. B. eine Mischung von 10 Thln. Eiweiss und 5—6 Thl. $KMnO_4$ in Wasser gelöst bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erstarrt dieselbe zunächst zur steifen Gallerte, aus der sich aber im Laufe einiger Tage der Braunstein klar absetzt. Das Filtrat enthält eine amorphe, in Wasser fast unlösliche Säure (v. BRÜCKE 34), welche sich von dem Eiweiss nur durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff unterscheidet und von MALY (35) als Oxyprotsulfonsäure bezeichnet wird. Sie löst sich in Alkalien leicht auf, wird durch Säuren erst bei stark saurer Reaction gefällt, da sie lösliche saure Salze bildet; löst sich auch in conc. Mineralsäuren und wird durch Wasser wieder ausgefällt. In organischen Neutralsalzen (Acetate, Oxalate, Citrate etc.) löst sich die Säure unter Bildung saurer Salze, auch in Na_2HPO_4, nicht aber in NaCl. Die Säure giebt die sogen. Biuretreaction in ausgezeichneter Weise, nicht aber die MILLON'sche oder die Xanthoproteïnreaction, auch nicht die Färbungen mit Zucker und Schwefelsäure, Eisessig und Schwefelsäure, oder mit conc. Salzsäure. Durch Erhitzen mit Barythydrat auf ca. 170° nach SCHÜTZENBERGER zersetzt, liefert sie Kohlensäure, Ammoniak, Pyrrol, Essigsäure, Oxalsäure, Leucin, kein Tyrosin; mit Kalihydrat geschmolzen giebt sie nur Benzol, aber weder Indol noch Skatol, noch Phenol, neben SO_2 und Säuren der Fett- und Oxalsäurereihe. Mit $KMnO_4$ weiter oxydirt giebt sie auch Benzoesäure. LÖW (36) fand als Endprodukte der Oxydation mit $KMnO_4$: Benzoesäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure (resp. Oxamid), Kohlensäure und Ammoniak; intermediär entstehen auch syrupöse Körper, die bei der Spaltung mit Basen oder Säuren Amidovaleriansäure liefern. Wolle giebt nach WANKLYN und COOPER (42) mit $KMnO_4$ unter Anderem auch Cyanpropionsäure.

Werden Eiweisskörper mit Brom und Wasser in hermetisch geschlossenen Gefässen im Wasserbade erhitzt, und von Zeit zu Zeit frisches Brom zugesetzt, bis dieses nicht mehr verbraucht wird, so entstehen Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure (Glutaminsäure?), Leucin und Bromanil, welches letztere höchst wahrscheinlich aus primär gebildetem Tyrosin hervorgeht. Die Mengen, in denen diese Produkte auftreten, sind verschieden je nach der Art des angewandten Eiweisses; so lieferten z. B. 100 Thle. trocknes Eier-

albumin 29·9 Thle. Bromoform, 100 Thle. Legumin dagegen 44·9 Thle.; 100 Thle. Eieralbumin 23·8 Thle. Asparaginsäure, 100 Thle. Casein dagegen 9·3 Thle. (HLASIWETZ und HABERMANN 28). Lässt man dagegen Eiweiss mit einer Lösung von Brom in Salzsäure einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt sodann 5—6 Stunden auf dem Wasserbade (wobei etwas Brom entweicht) und destillirt mit Alkohol, so hinterbleibt eine Flüssigkeit, aus der nach Behandlung mit Zink das Zinksalz der Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure ($C_{15}H_{27}Br_2N_3Zn_2O_{10}$), und eine stickstofffreie Säure isolirt werden kann, deren Kalksalz die Formel: $C_5H_{14}Br_2Ca_2O_6$ zukommt. Gase oder überhaupt andere Produkte entstehen bei dieser Reaction nicht. Lässt man das Brom nur in der Kälte einwirken, so entstehen andere complicirter zusammengesetzte gebromte Substanzen (W. KNOP (29); KOHN (37).

Bei der trocknen Destillation thierischer, eiweisshaltiger Massen schmelzen dieselben unter Zersetzung, und unter starkem Aufblähen entweichen Kohlensäure und brennbare Gase, während eine hellbraune wässrige Flüssigkeit *(Spiritus cornu cervi)* und ein schwarzbrauner Theer *(Oleum cornu cervi)* übergehen; zurück bleibt eine stickstoffhaltige, schwer verbrennliche Kohle. Die wässrige Flüssigkeit enthält kohlensaures und essigsaures Ammon, Cyanammonium, Schwefelammonium und brenzliche Produkte, aus dem Theer wird durch Rectification das *Oleum animale Dippelii* gewonnen, welches ausser Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak, eine grosse Anzahl flüchtiger Basen (Methyl-, Trimethyl-, Aethyl-, Butylamin, Anilin, Pyrrol, Petinin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, wahrscheinlich auch Nitrile der Fettsäuren etc.) enthält (ANDERSON 30).

Die Eiweisskörper werden auch durch gewisse Fermente, welche in den Verdauungssäften von Thieren (Pepsin, Trypsin, Lab) und Pflanzen (Drosera), sowie in manchen Pflanzensäften (Papaïn) enthalten sind, verändert; entweder in lösliche Verbindungen übergeführt, verdaut, oder auch in unlösliche, coagulirt (Lab, Fibrinferment). Indem wegen der Einzelheiten auf die Beschreibung der einzelnen Eiweissstoffe, sowie auf den Artikel »Verdauung« hingewiesen wird, mag hier nur kurz erwähnt werden, dass die Eiweissstoffe (Albumine, Globuline, Fibrine, coagulirte Eiweissstoffe) durch Pepsin in saurer (0·3 § HCl), oder durch Trypsin in alkalischer, neutraler oder sehr schwach saurer (0·03 § HCl) Lösung in Acidalbumine (Albuminate) und dann weiter in Albumosen und Peptone übergeführt werden. Die Peptone sind für Pepsin unangreifbar, für Trypsin nur das Antipepton, während das Hemipepton durch dieses Ferment bis zum Auftreten von Leucin und Tyrosin gespalten wird. Nach CHANDELON (47) vermag auch Wasserstoffhyperoxyd Albumine zu peptonisiren. Auch bei der Fäulniss (d. i. durch die Lebensthätigkeit niederer Organismen, wie Bacillen, Bakterien etc.) werden die Eiweissstoffe zunächst peptonisirt (wobei häufig auch gerinnbares Eiweiss daneben gebildet wird), dann aber in ganz besonderer Weise weiter gespalten, nämlich unter Bildung von Indol, Skatol, Phenol, Phenylpropionsäure (E. und H. SALKOWSKI 45), einem eigenthümlichen, dem Inosit verwandten Körper (A. DANILEWSKI 46), Leucin, Valeriansäure etc. Das Nähere hierüber s. unter »Fäulniss«.

Constitution der Eiweisskörper. Die Ansicht, dass die Eiweisskörper in nächster Beziehung zum Harnstoff stehen, bez. sehr complicirte Derivate desselben sind, hat in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von GRIMAUX (4) eine neue Stütze gewonnen. Diesem Forscher ist es gelungen, durch Zusammenschmelzen von Asparaginsäureanhydrid mit Harnstoff eine in Wasser lösliche Substanz darzustellen, welche in vielen Stücken den Eiweisskörpern sehr ähnlich

ist, namentlich wie diese unter Umständen coagulirt und beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° in Kohlensäure, Ammoniak und Asparaginsäure zerfällt. Es würde indessen verfrüht sein, wenn man hieraus sofort schliessen wollte, dass auch die Eiweisskörper substituirte Harnstoffe sind. Zunächst ist gegen eine solche Annahme einzuwenden, dass es immer noch nicht gelungen ist, Harnstoff unmittelbar durch Spaltung aus Eiweiss darzustellen; selbst die Versuche von SCHÜTZENBERGER können, wie bereits erwähnt, diesen directen Beweis nicht ersetzen. Ferner ist es sehr merkwürdig, dass die Spaltung des Eiweisses durch conc. Salzsäure so wesentlich anders verläuft, als wie die durch Barythydrat. Beide Prozesse haben zwar das gemeinsam, dass Ammoniak und Amidosäuren entstehen, aber sie differiren sehr wesentlich in dem Umstande, dass bei der Einwirkung des Baryts Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure gebildet werden, bei der Einwirkung der Säuren aber nicht. HLASIWETZ und HABERMANN geben ausdrücklich an, dass »das Casein als Zersetzungsprodukte ausschliesslich Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin und Ammoniak liefert«, und es ist doch wohl nicht anzunehmen, dass diese Forscher das Auftreten von Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure sollten übersehen haben. Auch die Bildung von Leuceïnen und anderen, von SCHÜTZENBERGER erhaltenen Amidosäuren haben dieselben nicht beobachtet. Man muss demnach wohl annehmen, dass Barythydrat und Säuren in ganz verschiedener Weise zersetzend auf das Eiweissmolekül einwirken, und dass die jeweiligen Endprodukte nicht durch eine, sondern durch eine ganze Anzahl nach einander verlaufender Reactionen gebildet werden. LÖW hat jedenfalls Recht, wenn er meint, dass man im Eiweissmoleküle die Amidosäuren nicht als bereits vorgebildet annehmen könne (36). Die Constitution des Eiweisses ist nicht mit derjenigen substituirter Harnstoffe (z. B. Alloxan, Barbitursäure) zu vergleichen, sondern, wenigstens was die Bildung der Amidosäuren anlangt, viel eher mit derjenigen der Harnsäure. Letztere nämlich müsste, falls man mit GRIMAUX die Eiweisskörper als Verbindungen, welche unter Wasseraufnahme in Kohlensäure, Ammoniak und Amidosäuren zerfallen können, auffasst, auch als Eiweisskörper angesehen werden, da sie mit conc. Salzsäure bei 180° bekanntlich Kohlensäure, Ammoniak und Glykokoll liefert. Letzteres ist in der Harnsäure sicher nicht vorgebildet anzunehmen, es entsteht aber bei der erwähnten Reaction aus der Gruppe*) $= C = \overset{|}{C} - NH -$ durch Aufnahme der Elemente des Wassers: $C_2HN + 2H_2O = C_2H_5NO_2$. Diese und ähnliche Gruppen sind jedenfalls im Eiweissmoleküle enthalten und gehen durch Aufnahme von Wasser in Amidosäuren über; dass aber auch eine solche Gruppe vorhanden sei, aus welcher unter Umständen Harnstoff entstehen könne, muss so lange bezweifelt werden, bis es gelungen sein wird, denselben aus dem Eiweiss abzuspalten. In Bezug hierauf wäre noch wichtig, den von GRIMAUX dargestellten »eiweissähnlichen« Körper auf sein Verhalten gegen conc. Salzsäure zu untersuchen und zu sehen, ob er dabei Harnstoff liefert oder nicht.

Noch ein anderer Punkt ist für die Beurtheilung der Constitution des Eiweisses von besonderem Interesse. Sowohl bei der Einwirkung von Säure, als

*) Harnsäureformel von MEDICUS:

```
HN — CO
 |    |
 CO  [C — NH]
 |    ‖    CO
HN — [C] — NH
```

auch von Barythydrat erfolgt nämlich die Spaltung in einfachere Verbindungen nicht auf einmal, sondern schrittweise, denn Anfangs finden sich neben krystallinischen Produkten immer noch syrupöse Massen, welche dem Eiweiss (bezw. den Peptonen) noch sehr ähnlich sind. Dass diese noch nicht näher untersuchten Substanzen nicht lediglich unzersetztes Eiweiss sind, geht daraus hervor, dass man bei vollständiger Spaltung durch concentrirte Salzsäure doch nicht mehr Tyrosin erhält, als bei Anwendung von Schwefelsäure, welche anscheinend keine völlige Zersetzung zu bewirken vermag. Wenigstens geben alle Autoren, welche letztere Säure angewandt haben, an, dass ausser Leucin und Tyrosin immer noch unkrystallisirbare stickstoffhaltige Substanzen vorhanden waren; diese würden also wohl der Schwefelsäure, nicht aber der Salzsäure widerstehen und mit letzterer kein Tyrosin mehr liefern, wodurch sie sich von dem zersetzten Antheil des Eiweisses wesentlich unterscheiden würden. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich wie bei den Kohlehydraten; wie diese (Stärke, Glykogen) zunächst in Dextrine übergehen, welche dann gewissermaassen stückweise in Zucker und ein zunächst zurückbleibendes weniger complexes Dextrin gespalten werden, bis schliesslich das letzte, einfachste Dextrin gänzlich in Zucker zerfällt, ebenso allmählich und stückweise vollzieht sich die Spaltung des Eiweisses.

Classification der Eiweisskörper. Eine allen Anforderungen entsprechende systematische Eintheilung der Eiweisskörper kann gegenwärtig noch nicht gegeben werden, da das chemische Verhalten und besonders die gegenseitigen Beziehungen derselben noch nicht hinlänglich genau bekannt sind. Hoppe-Seyler (1) hat in dieser Richtung einen Versuch gemacht, der bisher als der gelungenste bezeichnet werden muss und auch hier im Allgemeinen zu Grunde gelegt werden soll; derselbe beschränkt sich aber zunächst auf die (besser bekannten) thierischen Eiweissstoffe und lässt eine Anzahl Substanzen unberücksichtigt, welche doch als Eiweisskörper im weiteren Sinne angesehen werden müssen. Ueberblickt man die Zersetzungen der Eiweisskörper (s. a. das unten bei den einzelnen Substanzen Angeführte), so ergiebt sich zunächst, dass dieselben bei vollständiger Spaltung durch Säuren oder Alkalien als Endprodukte Ammoniak und Amidosäuren, durch Alkalien auch Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure (Schwefelwasserstoff) geben; Verbindungen, welche dieses Verhalten zeigen, werden demnach im Allgemeinen als Eiweisskörper im weitesten Sinne anzusehen sein. Die Amidosäuren gehören verschiedenen Reihen an, als Repräsentanten können Leucin, Glutaminsäure und Tyrosin (sowie Leucin) gelten. Da nun bisher der Beweis nicht erbracht worden ist, dass jeder Eiweisskörper diese drei Arten Amidosäuren geben muss, so steht der Annahme nichts im Wege, dass dies nicht nothwendig der Fall zu sein braucht, dass vielmehr z. B. das Tyrosin fehlen und durch eine andere Amidosäure, wie Glykokoll oder Leucin, vertreten werden kann, ohne dass die Constitution des Eiweissmoleküls dadurch wesentlich geändert wird, und diese Betrachtung kann natürlich auch auf die anderen beiden ausgedehnt werden. Thatsächlich hat man bis jetzt nur das Fehlen des Tyrosins constatirt, während Leucin stets gefunden wurde, und bezüglich der Glutaminsäure die Frage noch offen ist. Man kann demnach unterscheiden zwischen Eiweisskörpern, welche bei der Spaltung Tyrosin (bezw. aromatische Verbindungen) liefern, und solchen, welche dies nicht thun. Zwischen den einzelnen Gruppen, in welche man die Eiweisskörper nach ihrem allgemeinen Verhalten einzutheilen pflegt, bestehen ferner gewisse genetische Beziehungen, welche hier kurz angedeutet werden mögen. Jedes Albumin und Globulin lässt sich

nämlich in ein coagulirtes Eiweiss, Albuminat, Acidalbumin, Albumose und Pepton verwandeln; die Umwandlung in entgegengesetzter Richtung ist noch nicht auf künstlichem Wege gelungen. Bei der Bildung der Albumosen und Peptone findet bereits eine Spaltung des Eiweissmoleküls statt, sodass stets eine Antialbumose und eine Hemialbumose, ein Antipepton und ein Hemipepton neben einander entstehen. Diese Spaltung in eine Anti- und eine Hemigruppe ist von besonderem Interesse, da auch Substanzen, welche z. B. HOPPE-SEYLER nicht zu den Eiweisskörpern rechnet (Glutin), eine solche erleiden können; ein Umstand, welcher sehr für die eiweissartige Natur solcher Substanzen spricht. Die Fibrine entstehen ebenfalls (durch Spaltung?) aus Globulinen, doch ist noch nicht erwiesen, ob jedes Globulin unter günstigen Bedingungen ein Fibrin liefern kann; der Käse (mit Lab coagulirtes Caseïn) steht vielleicht zu dem Caseïn in ähnlicher Beziehung wie Fibrin zum Fibrinogen. Ob Albumine und Globuline sich in einander überführen lassen, ist noch nicht bekannt. Die pflanzlichen Eiweisskörper werden vorläufig noch zweckmässig als besondere Familie den thierischen gegenüber gestellt, da sie manches Besondere darbieten und sich deshalb den Gruppen der letzteren noch nicht ungezwungen einreihen lassen. Unter Berücksichtigung dieser Punkte gelangt man zu folgender Uebersicht:

I. Thierische Eiweisskörper.

A. Albuminoïde: geben bei der Zersetzung aromatische Produkte (Tyrosin, Indol, Phenol etc.).

1. Albumine: in Wasser löslich, coaguliren in der Hitze.
2. Globuline: in Wasser nicht, aber in neutralen Salzlösungen*) löslich, conguliren in der Hitze.
3. Fibrine: in Wasser unlöslich, in Salzlösungen, besonders aber in verdünnten Säuren quellend; in heissem Wasser coagulirend.
4. Coagulirte Eiweissstoffe: in Wasser und Salzlösungen unlöslich, in solchen oder verdünnten Säuren wenig quellend; werden durch Jod nicht gefärbt.
5. Amyloïd: in Wasser, Salzlösungen, verdünnten Säuren oder Alkalien unlöslich; wird durch Jod braunroth bis violett gefärbt.
6. Acidalbumine: in Wasser, verdünnten Salzlösungen, kaltem oder heissem Alkohol nicht löslich, frisch gefällt in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich; lösen sich nicht mit $CaCO_3$ in Wasser.
7. Albuminate: wie vorige, lösen sich wenig in Wasser, etwas mehr in heissem Alkohol, lösen sich mit $CaCO_3$ in Wasser.
8. Albumosen oder Propeptone: gleichen im Allgemeinen den Acidalbuminen, sind aber zum Theil in Kochsalz löslich, werden in der Kälte durch Salpetersäure gefällt, der Niederschlag löst sich beim Erhitzen.
9. Peptone: in Wasser sehr leicht löslich, nicht coagulirbar oder fällbar durch Essigsäure und Ferrocyankalium, Säure und Sättigung mit NaCl, Salpetersäure oder Kochen mit essigsaurem Eisenoxyd.
10. Proteïde: zerfallen bei der Zersetzung in (coagulirte) Eiweissstoffe und andere Substanzen.
11. Albumoïde: unlösliche, z. Thl. unverdauliche Substanzen, welche

*) Unter neutralen Salzlösungen sind hier und in der Folge Lösungen neutral reagierender Salze der Alkalien und alkalischen Erden zu verstehen, z. B. NaCl, KCl, AmCl, $MgSO_4$, nicht aber Na_2CO_3, Na_2HPO_4.

besonders in den Tegumenten und Gerüsten des Thierkörpers vorkommen.

B. Glutinoïde: geben bei der Zersetzung keine aromatischen Produkte.

12. Leimartige Substanzen: in heissem Wasser ohne Veränderung löslich.
13. Sponginartige Substanzen: in heissem Wasser nicht oder nur unter Veränderung löslich.

II. Pflanzliche Eiweisskörper.

1. Pflanzenalbumine: in Wasser löslich, coaguliren in der Hitze.
2. Kleberproteïnstoffe: in Wasser oder absolutem Alkohol nicht, aber in Weingeist löslich, coaguliren in der Hitze.
3. Pflanzencaseïne: in Wasser und Salzlösungen nicht, in verdünnten Säuren oder Alkalien löslich, coaguliren in der Hitze.

Weitere, den Albuminaten etc. entsprechende Gruppen scheinen zu existiren, sind aber noch so gut wie gar nicht untersucht.

I. Thierische Eiweisskörper.*)

A. Albuminoïde: geben bei der Zersetzung aromatische Produkte (Tyrosin, Indol, Phenol).

1. Albumine.

Die Albumine sind in Wasser leicht lösliche Eiweisskörper, welche weder durch sehr verdünnte Säuren, noch durch verdünnte kohlensaure Alkalien, noch durch Kochsalz gefällt werden; auch durch Sättigung ihrer Lösung mit schwefelsaurer Magnesia bei 30° werden sie nicht gefällt, wohl aber durch darauf folgende Sättigung mit schwefelsaurem Natron bei 40° oder auch durch schwefelsaures Ammon. Wird ihre wässrige Lösung (so wie dieselbe von der Natur dargeboten wird) zum Sieden erhitzt, so tritt Coagulation ein, indem bei genügender Concentration alles zu einer festen, elastischen Masse erstarrt, oder bei einiger Verdünnung eine Ausscheidung von Flocken eintritt; dabei wird das Albumin in andere Eiweisskörper umgewandelt. Anders verhalten sich dagegen solche Albuminlösungen, welche vor dem Erhitzen durch Zusatz von 6—8 Vol. Wasser verdünnt oder durch Dialyse ihres Salzgehaltes möglichst beraubt worden sind; diese können zum Sieden gebracht werden, ohne dass eine Gerinnung eintritt. ARONSTEIN (48), welcher dieses Verhalten zuerst beobachtete, glaubte, dass man durch die Dialyse die Albuminlösungen völlig salzfrei machen könne, allein andere Forscher haben seitdem gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr auch die am energischsten dialysirten Lösungen immer noch wenn auch sehr kleine Mengen von Salzen, besonders phosphorsaures Eisen und Kalk, enthalten (0·052 bis 0·16 ฿ des trockenen Eiweisses, ROSENBERG). Untersucht man die der Dialyse ausgesetzte (natürlich-alkalische oder auch vorher angesäuerte) Albuminlösung von Zeit zu Zeit auf ihre Gerinnbarkeit beim Kochen, so findet man, dass diese nach ca. 48 Stunden (bei saurer Reaction schon nach ca. 15 Stunden) vollständig verschwunden ist; die gekochten Lösungen enthalten aber Albuminat (bez. Acidalbumin). Setzt man nun die Dialyse noch weiter fort, so kehrt nach einigen Tagen die Gerinnbarkeit wieder und verschwindet bei noch längerer Dialyse abermals. Nunmehr reagirt die Flüssigkeit vor und nach dem Kochen neutral,

*) Analysen der einzelnen Eiweisskörper finden sich der besseren Uebersicht wegen am Schlusse dieses Artikels in einer Tabelle zusammengestellt.

sie gerinnt beim Kochen nicht, wird nur opalisirend und zwar um so stärker, je concentrirter sie ist, so dass sie unter Umständen wie Milch aussieht. Das Mikroskop lässt in einer solchen Flüssigkeit keine festen Theilchen erkennen, ebensowenig werden solche durch Filtriren oder Centrifugiren abgeschieden; untersucht man aber das von derselben reflectirte Licht, so zeigt sich dasselbe polarisirt. Durch Zusatz verdünnter Säuren oder Alkalien wird diese Opalescenz nicht aufgehoben, nur durch conc. Natronlauge oder Kochen mit conc. Essigsäure; einige Blasen Kohlensäure bringen einen Niederschlag hervor, der sich aber im Ueberschusse wiederum mit Opalescenz leicht löst. Sehr concentrirte dialysirte und gekochte Lösungen (bis 7 %) gerinnen in der Kälte auf Zusatz von wenig Kochsalz nach einiger Zeit. Dieses Verhalten lässt erkennen, dass die gekochten Lösungen nicht Albuminat enthalten; das Albumin wird (durch die nicht entfernbaren Salzspuren) in eine andere, besondere Eiweissart umgewandelt, eine Zwischenform zwischen dem genuinen Albumin und dem coagulirten. Verdampft man eine solche gekochte opalescirende Lösung im Vacuum zur Trockne, so löst sich der Rückstand nicht mehr in Wasser auf. Alkohol wirkt auf dialysirte Lösungen viel stärker coagulirend ein, als Kochen (ROSENBERG 49).

1. Eieralbumin. Das Weisse der Vogeleier besteht im Wesentlichen aus einer concentrirten Lösung dieses Eiweisskörpers, welche ausserdem noch kleine Mengen anderer Eiweissstoffe, Traubenzucker und Salze enthält; die Zähflüssigkeit desselben rührt von einem netzähnlichen Maschenwerk ausserordentlich feiner Membranen her, welche die Lösung nach allen Richtungen durchsetzen und umschliessen. Um das Albumin möglichst rein daraus darzustellen, zerschneidet man das Weisse mit einer Scheere, presst dann durch Leinwand, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser und filtrirt (am besten in einer sauerstofffreien Atmosphäre, da sonst leicht Bräunung eintritt). Dann sättigt man bei 20° mit schwefelsaurer Magnesia, filtrirt von den ausgeschiedenen Globulinen ab, entfernt aus der Lösung die Salze durch energische Dialyse und dampft bei 40—50° in flachen Schalen ein, wobei das Albumin als gelbliche, durchsichtige, in Wasser klar lösliche, gummiähnliche Masse zurückbleibt (STARKE) (50.) Man kann auch das wie angegeben filtrirte Eiweiss vorsichtig mit Essigsäure neutralisiren oder ganz schwach ansäuern, vom Niederschlag abfiltriren und dann durch Dialyse reinigen. Am einfachsten gelingt die Darstellung reiner Albuminlösungen nach H. MICHAILOW (53), wenn man durch dichtes Mousselin filtrirtes Eiweiss mit 3 Vol. gesättigter $(NH_4)_2SO_4$lösung versetzt, mit dem festen Salze sättigt, den Niederschlag (der alles Eiweiss enthält) mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$ lösung auswäscht, dann der Dialyse unterwirft, die Albuminlösung von den Globulinen etc. abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und abermals dialysirt; die so erhaltene Albuminlösung ist völlig rein und gerinnt nicht mehr beim Kochen. Ganz aschefrei lässt sich das Albumin durch Dialyse nicht darstellen, es enthält immer noch Spuren von phosphorsaurem Kalk und Eisen. [HEYNSIUS (51) fand 0·5 % Asche; HAAS (52) im Mittel 1 %; LAPTSCHINSKY 1·1 % im Mittel.] 1—3 % Lösungen gerinnen fast constant bei 56°, unabhängig (innerhalb gewisser Grenzen) vom Salzgehalte, verdünntere Lösungen gerinnen erst bei höherer Temperatur und sehr verdünnte nur beim Kochen unter Säurezusatz. Letztere verhalten sich also wie die dialysirten Lösungen (LAPTSCHINSKY) (54), offenbar weil die Verdünnung mit Wasser ebenso wie die Dialyse den procentischen Salzgehalt der Flüssigkeit herabsetzt. Aus diesen gekochten, aber nicht coagulirten verdünnten Lösungen wird das Albumin durch Kohlensäure gefällt (GRIMAUX 55). Im Vacuum tritt bei

Anwendung von natürlichem Hühnereiweiss schon bei 30—35° theilweise Gerinnung ein (SETSCHENOW 56). $[\alpha]_D = -35{\cdot}5°$ (HOPPE-SEYLER), $= -38{\cdot}1°$ (HAAS), $= -37{\cdot}79°$ (STARKE); durch Einwirkung starker Säuren oder Alkalien wird dieser Werth erhöht, aber nicht so stark wie bei Serumalbumin. Durch Alkohol wird das Eieralbumin sehr leicht coagulirt; durch conc. Salzsäure wird in seiner Lösung ein weisser Niederschlag erzeugt, der sich allmählich in gewöhnliches Acidalbumin umwandelt. Mit Cyan giebt es in wässriger Lösung Cyanalbumin (LOEW 57).

Vorstehende Angaben beziehen sich auf das Albumin aus Hühnereiern; dasjenige in den Eiern anderer Vögel zeigt häufig etwas abweichende Eigenschaften und ist daher wahrscheinlich nicht damit identisch (Tataeiweiss). Das Weisse der Eier der Nesthocker (Uferschwalbe, Hänfling, Fink, Drossel etc.) und des Kiebitz bleibt beim Kochen völlig durchsichtig und gallertartig; es coagulirt frisch und unverdünnt erst in etwas höherer Temperatur als das Hühnereiweiss, mit 4 Vol. Wasser verdünnt gerinnt es selbst beim Kochen nicht. Setzt man demselben aber einige Tropfen einer conc. Neutralsalzlösung zu, so gerinnt es bei niederer Temperatur und zwar compact und weiss. Sein Drehungsvermögen ist etwas geringer als das des Hühnereiweisses (TARCHANOFF 58).

2. Serumalbumin. Dasselbe findet sich im Blutserum, in den Muskeln, in Exsudaten und Transudaten (Ascites, Hydrocele etc.), in der Lymphe und im Milchserum (Molken). Zur Reindarstellung verfährt man nach STARKE am besten in der Weise, dass man (durch Centrifugiren völlig geklärtes) Blutserum bei 30° mit schwefelsaurer Magnesia sättigt, bei derselben Temperatur (vom Paraglobulin) abfiltrirt und das Filtrat bei 40° mit schwefelsaurem Natron sättigt, wobei das Albumin ausfällt. Dasselbe wird bei 40° abfiltrirt, dann einige Male in Wasser gelöst und wieder mit schwefelsaurem Natron ausgefällt, hierauf in Wasser gelöst, die Lösung durch energische Dialyse von den Salzen befreit und mit starkem Alkohol gefällt; der Niederschlag wird unmittelbar darauf abfiltrirt und ausgepresst, mit Aether von Alkohol befreit und der Aether durch Zerreiben des Pulvers in offenen Schalen verjagt. Nach J. E. JOHANSSON (248) kann man das Serumalbumin auch aus dem durch schwefelsaure Magnesia völlig vom Paraglobulin befreiten Serum durch Zusatz von 1 % Essigsäure ausfällen, den Niederschlag nach einigen Stunden abfiltriren, abpressen, in Wasser lösen und die Lösung nach dem Neutralisiren durch energische Dialyse von den Salzen befreien; ist dieselbe hierdurch zu verdünnt geworden, so concentrirt man sie bei 40° und fällt dann nach STARKE mit Alkohol das Serumalbumin aus. Man erhält so das Serumalbumin als ein staubfeines, in Wasser leicht und klar lösliches Pulver, welches bei 110° getrocknet noch 0·57—1·84 % Asche enthält; das nach JOHANSSON dargestellte löst sich in Wasser bisweilen mit schwacher Opalescenz, gleicht aber sonst dem STARKE'schen vollkommen. Eine 1—1·5 % Lösung des möglichst salzarmen Albumins gerinnt bei ca. 50°, nach Zusatz von 5 % NaCl aber erst bei 75—80° (59). $(\alpha)_D = -62{\cdot}6°$ bis $-64{\cdot}6°$ (Menschenalbumin aus Ascites- oder Hydroceleflüssigkeit), $= -60{\cdot}05°$ (Albumin aus Pferdeblutserum) (STARKE); = ca. $-44°$ (Albumin aus Hundeblutserum), $= -57{\cdot}3°$ (Albumin aus dem Blute vom Rind, Pferd, Kaninchen) (FRÉDÉRICQ 60). Die grosse Differenz zwischen dem Drehungsvermögen des Hundealbumins und der anderen Albumine deutet darauf hin, dass jenes mit diesen nicht identisch ist. Durch sehr verdünnte Säuren (2 % Essigsäure oder 0·25 % Salzsäure) wird das Serumalbumin auch in einer mit schwefelsaurer Magnesia gesättigten Lösung während

einmonatlichen Stehens nicht nachweisbar verändert, durch 0·2% NaOH aber sehr rasch in Albuminat verwandelt; stärkere Salzsäure (0·5%) bewirkt nach einiger Zeit allmählichen Uebergang in Acidalbumin (JOHANSSON). Starke Säuren oder Alkalien erhöhen, in Folge der erwähnten Umwandlung, das Drehungsvermögen der Albuminlösungen ganz bedeutend.

3. Muskelalbumin. In den quergestreiften Muskeln ist eine geringe Menge eines Eiweissstoffes enthalten, welcher in Wasser leicht löslich ist, durch Kochsalz nicht, durch schwefelsaure Magnesia nur sehr schwer gefällt wird und in wässriger Lösung schon bei 46—47° gerinnt; derselbe ist noch nicht näher untersucht (HOPPE-SEYLER).

2. Globuline.

Die Globuline sind in reinem Wasser nicht, wohl aber in neutralen Salzlösungen (NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$) mittlerer Concentration leicht löslich; aus diesen Lösungen werden sie unter Umständen schon durch Wasserzusatz ausgeschieden, häufig auch durch Sättigung derselben mit dem betreffenden Salze. Auch in sehr verdünnten Alkalien lösen sich dieselben ohne Veränderung, falls ein Ueberschuss von Alkali sorgfältig vermieden wird; durch Säuren, selbst Kohlensäure, werden sie aus diesen Lösungen wieder gefällt. Durch mehr Alkali werden sie in Albuminat, durch überschüssige Mineralsäuren in Acidalbumin umgewandelt. Ihre Lösungen in Neutralsalzen werden beim Erhitzen coagulirt; die frisch gefällten Globuline werden bei längerem Verweilen unter Wasser allmählich immer schwerlöslicher, selbst unlöslich in Neutralsalzen und erleiden auch öfters durch wiederholtes Lösen und Fällen mehr oder weniger stark hervortretende Aenderungen hinsichtlich ihrer Löslichkeit.

1. Vitellin. Genauer untersucht ist nur das Vitellin aus dem Dotter des Hühnereis; demselben sehr ähnliche, vielleicht zum Theil damit identische Eiweisssubstanzen finden sich auch in dem Dotter der Eier von Fischen und nackten Amphibien (als sogen. Dotterplättchen wahrscheinlich krystallisirt), ferner im Chylus (HOPPE-SEYLER), im Fruchtwasser (WEYL 61), in der Krystalllinse und anderen Organen. Aus Hühnereidotter erhält man es am besten durch Erschöpfen desselben mit reinem Aether, Lösen des weissen, käsigen Rückstandes in möglichst wenig Chlornatriumlösung (von 8—10%), Fällen mit Wasser und mehrfache Wiederholung der Lösung und Fällung. Das Vitellin bildet dann einen weissen, flockigen Niederschlag, der unter Wasser sehr schnell seine Löslichkeit verliert und wenigstens theilweise unlöslich wird; die möglichst concentrirte Lösung desselben in 10% Kochsalzlösung gerinnt bei ganz allmählichem Erhitzen partiell bei 70°, vollständig bei 75° (WEYL 62). Durch Sättigung seiner kochsalzhaltigen Lösung mit diesem Salze wird es nicht gefällt. In 1% Na_2CO_3-Lösung löst es sich leicht, wird aber durch Wasserzusatz allein nur sehr schwierig, leichter durch darauf folgendes Einleiten von Kohlensäure gefällt; allmählich scheint es in dieser Lösung in Albuminat überzugehen. Durch verdünnte Säuren wird es leicht gelöst und in Acidalbumin verwandelt. Das auf die angegebene Art und Weise dargestellte Vitellin enthält noch etwas Lecithin und Nucleïn, doch ist noch nicht entschieden, ob es damit verbunden oder nur verunreinigt ist.

2. Myosin. Bei der Gerinnung des Muskelplasmas entsteht dieser Eiweisskörper als ein etwas gallertartiges Coagulum (KÜHNE), höchst wahrscheinlich aus einem anderen Eiweissstoffe in ähnlicher Weise wie das Fibrin aus dem Fibrinogen. Da das Muskelplasma nach dem Tode ebenfalls der Gerinnung anheimfällt, (Todtenstarre), so enthalten alle todtenstarren Muskeln Myosin; ausserdem scheint

dasselbe auch im Hoden vorzukommen (TRESKIN 63). Man erhält es am besten aus fein zerhackten und mit kaltem Wasser möglichst ausgewaschenen Muskeln durch Ausziehen mit einer 10—20proc. Salmiaklösung, und Fällen der filtrirten Lösung mit Wasser; durch mehrmals wiederholtes Lösen und Fällen wird es alsdann weiter gereinigt. Frisch gefällt löst es sich leicht in Salmiaklösung; die Lösung wird bei 42—43° etwas trübe, bei 45—50° stark trübe, und bei 55° flockig gefällt (A. DANILEWSKI, KÜHNE). In $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure löst es sich auf und bindet dabei die Säure (3·1—4·8%) so, dass sie nicht mehr durch Tropaeolin 00 angezeigt wird (DANILEWSKI 64); dampft man diese Lösung ein, so hinterbleibt salzsaures Myosin. Durch grössere Mengen Salzsäure wird es leicht in Syntonin übergeführt. Myosin hinterlässt beim Verbrennen eine alkalisch reagirende Asche, welche an Wasser Kalkhydrat abgiebt und Ca, Mg, P_2O_5 und SO_3 enthält. Lässt man Myosin längere Zeit mit Wasser in Berührung, so wird es allmählich in Salmiak unlöslich, später auch in Salzsäure und quillt schliesslich in letzterer nur noch glasartig auf; dieses veränderte Myosin hinterlässt beim Verbrennen eine neutral reagirende Asche und ist mit Syntonin nicht identisch. Ueber die Rückbildung von Myosin aus Syntonin s. d. In verdünnten Alkalien löst sich Myosin auch leicht auf, bindet dieselben aber nicht (A. DANILEWSKI). Durch Sättigung seiner Lösung in Kochsalz oder Salmiak mit erstgenanntem Salze wird es gefällt. Durch Pepsin wird es in saurer Lösung schnell und vollständig, durch Trypsin in alkalischer aber nur langsam in Pepton übergeführt.

3. Paraglobulin (Serumglobulin, Serumcaseïn, fibrinoplastische Substanz) findet sich hauptsächlich in Blutserum, ferner in Chylus, Lymphe und Transsudaten. Man kann es aus dem Blutserum grossentheils abscheiden, indem man dasselbe mit 10 Vol. Wasser verdünnt und dann Kohlensäure einleitet, oder auch indem man dasselbe mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und dann dialysirt; vollständig gefällt wird es aber nur durch Sättigung des Serums mit schwefelsaurer Magnesia bei 30°. Man filtrirt dann bei derselben Temperatur, wäscht mit gesättigter Bittersalzlösung aus und reinigt durch wiederholtes Lösen des Niederschlags in Wasser und Fällen mit schwefelsaurer Magnesia bei 30°, bis das Filtrat kein Eiweiss (Serumalbumin) mehr enthält. Dann löst man den Niederschlag in wenig Wasser und dialysirt die Lösung, wobei das Paraglobulin ausfällt (HAMMARSTEN 65). Dasselbe bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, der in Wasser nicht, in verdünnter Kochsalzlösung leicht löslich ist; durch öfteres Lösen und Fällen mit Kochsalz wird es allmählich schwerer löslich für dieses und kann dann durch Eintragen von festem Kochsalz vollständig gefällt werden. Bringt man eine Lösung von Paraglobulin in verdünnter schwefelsaurer Magnesia auf den Dialysator und stellt diesen in eine concentrirte, noch mit festem Salz versetzte Lösung von schwefelsaurer Magnesia, so scheidet sich das Paraglobulin allmählich als ein feiner, schlammiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop sich aus lauter kleinen durchsichtigen Scheibchen bestehend erweist, die wahrscheinlich krystallinisch sind (DRECHSEL). In möglichst wenig Alkali gelöst (welche Lösung nur auf sehr empfindliches Lakmuspapier schwach alkalisch reagirt) wird es durch sehr wenig Kochsalz gefällt (0·025% NaCl sofortige Trübung, 0·227% reichliche Fällung), durch etwas mehr wieder gelöst (0·576%), durch noch mehr (über 20%) aber wieder unvollständig gefällt. Seine Gerinnungstemperatur schwankt zwischen 68 und 78 bis 80°; im Allgemeinen tritt die Gerinnung um so früher ein, je concentrirter die Lösung ist, doch wird eine Lösung mit 15·9% NaCl schon bei 69° coagulirt, eine solche mit 10·6% NaCl aber erst

bei 75°. Sein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde von FRÉDÉRQ (66) $= -47·8°$ gefunden; es scheint von der Concentration und dem zur Lösung benutzten Salze unabhängig zu sein. — Bezüglich der Angaben von BURCKHARDT (67) über einen gleich dem Paraglobulin durch schwefelsaure Magnesia vollständig fällbaren, aber in Wasser löslichen Eiweisskörper des Blutserums muss auf das Original und auf die Entgegnung von HAMMARSTEN (68) verwiesen werden. — Nach Versuchen von J. G. OTTO (69) entsteht ein mit dem Paraglobulin wahrscheinlich identischer Eiweisskörper bei der Pankreasverdauung aus Fibrin.

4. Fibrinogen. Dieser Eiweisskörper ist im Blutplasma (nicht im Blutserum), Chylus, Lymphe, sowie in allen gerinnungsfähigen Transsudaten (z. B. Hydrocele) enthalten; seiner Anwesenheit verdanken diese Flüssigkeiten ihre Fähigkeit durch Ausscheidung von Fibrin zu gerinnen. Man kann denselben nach HAMMARSTEN (70) rein erhalten, indem man 3—4 Vol. Pferdeblut direct aus der Ader in 1 Vol. gesättigter Lösung von schwefelsaurer Magnesia auffängt und so schnell als möglich damit vermischt, die Körperchen abfiltrirt, das Filtrat mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung fällt und den Niederschlag möglichst schnell auf einer grösseren Anzahl von Faltenfiltern sammelt. Die Filter werden dann stark zwischen Papier gepresst, fein zerschnitten und in ca. 8 % NaCl-Lösung (ca. ⅓ Vol. des angewandten $MgSO_4$-Plasmas) vertheilt; die erhaltene Lösung wird nach dem Filtriren wieder mit gesättigter Kochsalzlösung gefällt, und dieses Verfahren noch 3—4 mal wiederholt, worauf der letzte Niederschlag in reinem Wasser gelöst wird. 2—3 Liter $MgSO_4$-Plasma geben 1·5—3 Grm. Fibrinogen. Dieses bildet, frisch gefällt, einen flockigen, weissen Niederschlag, der sich beim Stehen häufig zu einem zähen, fest haftenden Bodensatze vereinigt; stark zwischen Papier gepresst wird das Fibrinogen zu einer zähen, elastischen Masse, welche dem Fibrin äusserlich ähnlich ist, sich aber in Kochsalzlösung völlig auflöst. Durch Sättigung seiner Lösung mit NaCl oder $MgSO_4$ wird es leicht und vollständig gefällt; reine NaCl haltende Lösungen werden auch durch Kohlensäure gefällt, nicht aber solche, welche vorher mit fermentfreiem Blutserum vermischt worden sind. Letztere Lösungen hinterlassen auch beim Eintrocknen im Vacuum einen in Wasser völlig löslichen Rückstand, während der aus reinen Lösungen erhaltene sich als grösstentheils unlöslich erweist. Durch Erwärmen auf 55—56° werden Fibrinogenlösungen zum Gerinnen gebracht, wobei sie oft zu einem weissen Kuchen erstarren; der ausgeschiedene Körper ist ganz dem typischen Fibrin ähnlich, nur etwas weniger elastisch und von etwas schwächerer Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd. In der vom Gerinnsel getrennten Flüssigkeit befindet sich stets ein Globulin gelöst, welches aber nicht mit Paraglobulin identisch ist, da es schon bei 64—66° gerinnt. Durch längeres Erhitzen auf 37—40° werden reine Fibrinogenlösungen ganz unfähig durch weiteres Erhitzen auf 55—56° oder durch Fibrinferment zu gerinnen. Setzt man eine Lösung des letzteren (oder Blutserum) zu einer Fibrinogenlösung, so gerinnt dieselbe binnen kurzer Zeit unter Ausscheidung von Fibrin [s. a. unter Blut, Bd. II, pag. 314, (71)]; auch hier ist die Menge des ausgeschiedenen Fibrins eine geringere, als die des angewandten Fibrinogens, da in der Flüssigkeit stets ein gerinnungsunfähiges Globulin gelöst bleibt, der ganze Vorgang demnach auf einer Spaltung zu beruhen scheint. Uebrigens wird das Fibrinogen durch das Fibrinferment nicht sofort in der angeführten Weise gespalten, sondern zunächst in ein durch Kohlensäure fällbares Zwischenprodukt umgewandelt, und nach WOOLDRIDGE (71) spielt auch das Lecithin bei der Gerinnung eine bedeutende Rolle. Beim Stehen unter Wasser verändert

sich das Fibrinogen leicht, indem es in Kochsalz unlöslich wird; auch bei der Dialyse möglichst alkaliarmer Lösungen treten Veränderungen ein, welche sich namentlich im Verhalten gegen Fermentlösungen zu erkennen geben. In verdünnten Alkalien oder Säuren löst sich das Fibrinogen leicht und wird allmählich in Albuminat oder Acidalbumin übergeführt. Erwärmt man eine salzfreie, möglichst alkaliarme Fibrinogenlösung längere Zeit auf 37—40°, so wird dasselbe in ein gerinnungsunfähiges, durch Kochsalz nicht mehr vollständig fällbares Globulin umgewandelt.

In dem glashellen, gallertartigen Secrete der *Vesica seminalis* des Meerschweinchens findet sich eine dem Fibrinogen sehr ähnliche Globulinsubstanz. Dieses Secret enthält bis 29% Eiweiss, welches keine wägbare Menge Asche hinterlässt (aus 1·26 Grm. Secret); berührt man dasselbe an einer Stelle mit einer Spur Blutserum, so erstarrt es (ohne Mischung) allmählich vollständig zu einem festen Kuchen, der sich ganz wie Fibrin verhält. Der Eiweisskörper wird durch festes Chlornatrium völlig gefällt; nicht durch Verdünnen des Secretes mit Kochsalzlösung. Mit 8% NaCl-Lösung verdünnt wird das Secret durch Kohlensäure nicht gefällt, auch nicht durch Verdünnen mit Wasser. Diese Lösung gerinnt nicht beim Erwärmen, wohl aber auf Zusatz von etwas Kalkwasser bei 56°. In 0·1% Salzsäure löst sich das Globulin leicht zu Syntonin, welche Lösung weder durch Erhitzen noch durch Zusatz conc. Mineralsäuren oder conc. Kochsalzlösung getrübt wird (LANDWEHR 72).

3. Fibrin.

Das **Fibrin** entsteht bei der Gerinnung des im Blutplasma enthaltenen Fibrinogens; es findet sich im thierischen Organismus nur dann, wenn in Folge irgend welcher pathologischer Verhältnisse eine Gerinnung des Bluts stattgefunden hat. Ob das Blut verschiedener Thierspecies ein und dasselbe oder verschiedene Fibrine liefert, ist noch nicht entschieden. Man erhält diesen Eiweisskörper in der Regel durch Schlagen des frischen Blutes, Auskneten des gallertigen Gerinnsels unter (fliessendem) Wasser bis zur Farblosigkeit, Ausziehen mit Alkohol und Aether (im Extractionsapparat) und Trocknen. Das so erhaltene Fibrin ist indessen nicht völlig rein, sondern schliesst stets noch die Reste zelliger Elemente aus dem Blute ein; ein völlig reines Präparat erhält man nur aus reinen Fibrinogenlösungen oder aus gekühltem, filtrirtem oder centrifugirtem, völlig klarem Blutplasma (am leichtesten vom Pferde). Es bildet eine rein weisse, gequollene, elastische Masse, welche dehnbare Fäden und Klumpen darstellt; in Wasser, Alkohol, Aether ist es völlig unlöslich. In verdünnten Mineralsäuren, am besten 0·1—0·3% Salzsäure, quillt es ausserordentlich stark auf, sodass es schliesslich eine glasartige Masse bildet; auch in verdünnten Alkalien ist es quellbar. Getrocknet ist es spröde, zu Pulver zerreiblich, quillt aber wieder in Säuren. Mit Wasser auf 75° erhitzt wird es coagulirt, weiss, trübe und weniger elastisch, auch schwerer verdaulich für Pepsin. Gegen Salze verhält sich das Fibrin je nach den Umständen, unter denen es sich gebildet hat, etwas verschieden; DENIS (73) unterscheidet: 1. Fibrine concrète pure, welches sich aus venösem Menschenblute durch Schlagen abscheidet und in Kochsalzlösung völlig löslich ist; 2. Fibrine concrète modifiée, welches aus arteriellem Menschenblute durch Schlagen erhalten wird und in Salzlösungen, wie das gewöhnliche Fibrin unlöslich ist, und 3. Fibrine globuline, welches sich aus ruhig gerinnendem, venösem Menschenblute ausscheidet und in 10% NaCl-Lösung zu einer schleimigen Masse aufquillt. Nach HAMMARSTEN (74) beruht die Löslichkeit von 3. auf einem Gehalte an lymphoiden

Zellen (Leukocyten), während 2. frei von diesen ist, oder doch nur sehr geringe Mengen davon enthält; 1. scheidet sich auch aus nicht ganz typischen, oder aus typischen, aber viel Paraglobulin oder wenig freies Alkali (0·015 % Na_2O) enthaltenden Fibrinogenlösungen aus. Frisch dargestelltes Fibrin nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und giebt Kohlensäure aus; gekochtes thut dies nicht (SCHERER 75). Bringt man frisches Fibrin in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so zerlegt es dasselbe unter Entwicklung von Sauerstoff; gekochtes ist unwirksam. Mit verdünnten Alkalien erwärmt löst sich das Fibrin zu Albuminat, in Mineralsäuren zu Acidalbumin.

4. Coagulirte Eiweissstoffe.

Durch Einwirkung von Hitze in Gegenwart von Wasser oder von Alkohol oder Aether (Eieralbumin) werden die Albumine, Globuline, Albuminate und Fibrin coagulirt, d. h. in unlösliche Eiweisskörper umgewandelt; eine ähnliche Veränderung scheint Caseïn beim Kochen seiner Lösungen an der Luft (wobei sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine unlösliche Haut abscheidet) oder durch Erhitzen auf 150° zu erleiden, ebenso eine Lösung von Syntonin in Kalkwasser (theilweise) beim Kochen. Wahrscheinlich entspricht jedem genuinen Eiweisskörper ein coagulirter. Letztere sind noch wenig untersucht; sie sind in Wasser, Alkohol, Aether, neutralen Salzlösungen unlöslich, lösen sich schwierig in ätzenden Alkalien zu Albuminaten, in sehr verdünnter Salzsäure nicht, in concentrirter zu Acidalbumin und Pepton. Von Pepsin werden sie in salzsaurer Lösung verdaut. In conc. Essigsäure quellen sie zunächst auf und lösen sich dann; die Lösung wird durch conc. Salzlösungen bereits in der Kälte gefällt.

5. Amyloïd (76).

Unter pathologischen Verhältnissen findet sich auf den serösen Häuten eine Substanz in feinen concentrisch schaligen Körnchen abgelagert, welche VIRCHOW (78) als amyloïde Substanz bezeichnet hat. Dieselbe bildet auch häufig glasglänzende Infiltrationen in inneren Organen (Milz, Leber, Nieren etc.). Man kann dieselbe aus stark infiltrirten Organen einigermaassen isoliren durch Ausziehen mit kaltem und kochendem Wasser, Alkohol und Aether, Auskochen mit salzsäurehaltigem Alkohol und Verdauen des Rückstandes mit Magensaft, wobei das Amyloid ungelöst bleibt (KÜHNE u. RUDNEFF 77). Dasselbe ist ein weisses, in den genannten Reagentien unlösliches Pulver, welches durch Jod röthlich, durch Jod und Schwefelsäure violett bis blau gefärbt wird. Durch Methylviolett wird es roth gefärbt (82). In verdünnten Alkalien quillt es und löst sich allmählich etwas auf, in conc. löst es sich völlig, wird beim Kochen zu Albuminat; löst sich wenig in Ammoniak, gar nicht in Baryt- und Kalkwasser. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht giebt es Leucin und Tyrosin, ähnlich wie andere Eiweisskörper (MODRZEJEWSKI 79), keinen Zucker (C. SCHMIDT 81); bei der Fäulniss Phenol, Indol, flüchtige Fettsäuren und eine flüchtige, die LIEBEN'sche Jodoformreaktion gebende Substanz (TH. WEYL 80). Vielleicht gehört es zu den Proteïden.

6. Acidalbumine.

Werden Albumine, Globuline, Fibrine, coagulirte Eiweissstoffe oder auch Proteïde mit überschüssigen Mineralsäuren, am besten Salzsäure, behandelt, so gehen dieselben in Acidalbumine über. Auch bei der Verdauung von Fibrin oder coagulirten Eiweisskörpern durch Pepsin in salzsaurer Lösung entstehen zunächst Acidalbumine. Diese zeigen, aus verschiedenem Material bereitet, nicht ganz dieselben Eigenschaften, sodass man allen Grund zu der Annahme hat, dass jedem Albumin, bezw. Globulin ein besonderes Acidalbumin entspricht. Genauer untersucht ist das Syntonin (Acidalbumin aus Myosin), an dessen Beschreibung diejenige der anderen Acidalbumine angereiht werden soll.

1. Syntonin. Man erhält dasselbe leicht durch Lösen von Myosin in überschüssiger 0·1 % Salzsäure und Fällung durch Neutralisation (KÜHNE); anstatt reines Myosin zu benutzen kann man auch fein zerhacktes und mit Wasser völlig

ausgewaschenes Muskelfleisch mit Salzsäure von der angegebenen Stärke behandeln und die entstandene dickliche Lösung nach dem Filtriren durch Neutralisiren fällen (LIEBIG). So dargestellt bildet es einen gallertartigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in 0·1 $\%$ Salzsäure, sowie in sehr verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien oder Kalkwasser löst, nicht in Kochsalz, Kalisalpeter und anderen Neutralsalzen; durch längeres Stehen unter Wasser wird es immer schwerer löslich für 0·1 $\%$ Salzsäure (87). Durch conc. Salzsäure wird es aus dieser Lösung gefällt; in rauchender Salzsäure ist es aber löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Auch durch NaCl, NH_4Cl, Na_2SO_4, $MgSO_4$ wird die salzsaure Lösung des Syntonins gefällt. Mit kohlensaurem Kalk löst es sich nicht in Wasser; seine Lösung in Kalkwasser gerinnt beim Kochen theilweise, in möglichst wenig Soda gelöst gerinnt es selbst über 100° nicht, wohl aber in salzsaurer Lösung (MÖRNER 83). Durch überschüssiges Alkali wird es sehr leicht in Albuminat verwandelt. Versucht man frisch gefälltes Syntonin (überhaupt Acidalbumin) bei Gegenwart von NaH_2PO_4 durch Alkalizusatz zu lösen, so gelingt dies erst dann, wenn die Gesammtmenge des genannten Salzes in Na_2HPO_4 übergeführt worden ist (Unterschied von Albuminat, welches schon gelöst wird, wenn noch viel NaH_2PO_4 vorhanden ist). Durch Behandlung mit Kalkwasser und Chlorammonium soll das Syntonin wieder in Myosin verwandelt werden (A. DANILEWSKI 84). $[\alpha]_D$ = ca. — 72° in saurer oder alkalischer Lösung (HOPPE-SEYLER).

2. Acidalbumine. Aus Albuminen und Globulinen entstehen diese Substanzen schon durch sehr verdünnte Säuren; leitet man z. B. saure Dämpfe haltende Luft über eine Lösung der genannten Körper (Eiereiweiss, Serum), so gestehen dieselben allmählich zu einer steifen, durchsichtigen Gallerte, ein Resultat, welches man auch durch vorsichtigen directen Säurezusatz unter gutem Umrühren oder in der Weise erzielen kann, dass man die genannten Lösungen in Dialysatoren auf verdünnte Säurelösungen setzt (ROLLETT (85), MAGENDIE, LIEBBERKÜHN, JOHNSON). Diese Gallerten schmelzen beim Erwärmen und bilden sich beim Erkalten wieder; JOHNSON (86) nahm in denselben bestimmte Verbindungen von Eiweiss mit Säure an, doch widerspricht ROLLETT dieser Annahme. Im Allgemeinen verhalten sich diese Acidalbumine ebenso wie das Syntonin, doch sind sie frisch gefällt nicht so gallertartig wie letzteres, lösen sich auch bei Gegenwart von NaH_2PO_4 auf Zusatz von Natronlauge, bevor noch die Gesammtmenge dieses Salzes Na_2HPO_4 umgewandelt ist, aber immer viel schwerer als die Albuminate (MÖRNER). Das aus Fibrin dargestellte Acidalbumin (Fibrinsyntonin) weicht übrigens von dem Hühneralbuminsyntonin insofern ab, als es durch Auflösen in überschüssigem Alkali keine Veränderung seiner Löslichkeitsverhältnisse erleidet; es steht überhaupt dem Albuminat viel näher, als die anderen Acidalbumine. Setzt man zu einer sauren Fibrinsyntoninlösung von bekanntem Säuregehalte sogleich einen kleinen Ueberschuss von Natronlauge, so erhält man eine etwas opalescirende Lösung; neutralisirt man aber zunächst jene, und giebt den kleinen Ueberschuss von Natron erst nach 1 Minute hinzu, so löst sich der Niederschlag nicht mehr (J. SANDER 78).

7. Albuminate.

Versetzt man gequirltes Eierweiss mit wenig conc. Kali- oder Natronlauge (ca. 0·5 Grm. KOH auf das Weisse von 1 Hühnerei), so gesteht die Mischung nach kurzer Zeit zu einer steifen, durchsichtigen Gallerte (LIEBERKÜHN 88) von

Kali- oder Natronalbuminat; ähnlich verhält sich Blutserum. Dabei wird aus Serumalbumin (schon durch 0·2% NaOH beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur) Schwefel und Ammoniak abgespalten (JOHANSSON 248). Auch andere Eiweisskörper, die Globuline, Fibrine, coagulirten Eiweisskörper, werden durch Behandlung mit starken Alkalien in Albuminat umgewandelt. Früher hielt man dieses für identisch mit Acidalbumin, allein neuere Untersuchungen haben diesen Irrthum aufgeklärt; man hat erkannt, dass Acidalbumin durch Alkali leicht in Albuminat verwandelt wird, nicht aber letzteres durch Säuren in ersteres (MÖRNER). Wahrscheinlich existiren soviel Albuminate als verschiedene Eiweisskörper, aus denen sie hervorgegangen, aber durch Reactionen hat man die einzelnen Albuminate noch nicht zu unterscheiden gelernt.

Zur Darstellung des Albuminates löst man einen der genannten Eiweisskörper in Alkalilauge, wobei man nöthigenfalls bis zur erfolgten Lösung erhitzt, und fällt nach dem Erkalten mit einer Säure, am besten Essigsäure, das Albuminat aus, welches dann durch Auswaschen gereinigt wird. Oder man bereitet sich aus Hühnereiweiss und conc. Kalilauge eine feste Gallerte, zerschneidet diese in Stücke und wäscht sie mit kaltem Wasser aus, bis alles überschüssige Alkali entfernt ist; die sehr gequollenen, völlig farblosen und durchsichtigen Stücke werden dann in warmem Wasser gelöst und wie angegeben durch Essigsäure gefällt; man erleidet aber bei dieser Methode grosse Verluste. Das frisch gefällte Albuminat bildet einen flockigen, weissen, amorphen Niederschlag, welcher blaues Lakmuspapier röthet; im Wasser ist er nicht ganz unlöslich (die Lösung reagirt nicht sauer), 10% NaCl-Lösung löst es nicht stärker als Wasser. In Alkalien, Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 löst es sich leicht und klar; die Lösungen in möglichst wenig Alkali reagiren entschieden sauer, gerinnen erst oberhalb 100°. Versetzt man eine solche Alkalialbuminatlösung mit Kochsalzlösung, so tritt je nach der Menge des NaCl mehr oder minder schnell Coagulation ein; ebenso verhalten sich Lösungen von Acidalbumin (ROSENBERG 49). Mit kohlensauren alkalischen Erden in Wasser aufgeschlämmt löst es diese unter Austreibung von Kohlensäure auf; es besitzt demnach den Charakter einer Säure. Durch NaCl, oder schwefelsaures Natron werden diese Lösungen gefällt, oder nach einiger Zeit in eine Gallerte verwandelt. Durch Säuren wird aus diesen Lösungen Albuminat gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure, etwas schwerer in Oxalsäure, sehr schwer in Essigsäure. Eine Lösung von Albuminat in phosphorsaurem Natron (Na_2HPO_4) wird durch Säuren erst dann gefällt, wenn dieses Salz in NaH_2PO_4 übergeführt worden ist (SOYKA 89), (MÖRNER 90). Werden die mit alkalischen Erden dargestellten Albuminatlösungen abgedampft, so bilden sie an der Oberfläche Häute. Die Verbindungen des Albuminats aus Hühnereiweiss mit Basen sind hauptsächlich von LIEBERKÜHN (88), MÖRNER (91) und HARNACK (92) untersucht worden; dieselben sind sämmtlich amorph und mit Ausnahme der Alkalien oder alkalische Erden enthaltenden in Wasser unlöslich. Die spec. Drehung von Albuminaten verschiedener Herkunft wurde von HOPPE-SEYLER gefunden: $[\alpha]_j = -86°$ (Serumalbumin mit starker Kalilauge), $-47°$ (Eieralbumin mit Kalilauge), $-58·8°$ (coagulirtes Eieralbumin mit Kalilauge).

8. Albumosen oder Propeptone.

Bei der Verdauung der Eiweisskörper durch Pepsin und Trypsin entstehen die Albumosen oder Propeptone als Zwischenprodukte zwischen den Acidalbuminen (Albuminaten?) und Peptonen. Setzt man zu einer solchen Lösung Salpetersäure,

so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder erscheint (SCHMIDT-MÜHLHEIM). Normal findet sich (Hemi-) Albumose im Knochenmark (R. FLEISCHER), und unter gewissen pathologischen Umständen (bei Osteomalacie) auch im Harn (95) (BENCE JONES, KÜHNE). Zur Darstellung der Hemialbumose (KÜHNE) oder des Propeptons (SCHMIDT-MÜHLHEIM) fällt man am besten eine dieselbe enthaltende Verdauungsmischung (Lösung von WITTE'schem *Peptonum siccum)* mit Kochsalz und Essigsäure, löst den abfiltrirten Niederschlag in Wasser und reinigt ihn durch mehrmalige Wiederholung dieser Procedur; die zuletzt erhaltene Lösung wird heiss filtrirt, eingeengt, durch Dialyse von Salz befreit, zum dicken Syrup verdampft, mit Alkohol gefällt, und der Niederschlag über Schwefelsäure, dann bei 105° getrocknet (HERTH 96). Derselbe bildet ein gelbliches, in Wasser lösliches Pulver; er ist aber keine reine Hemialbumose, wie man früher annahm, sondern eine Verbindung derselben mit Essigsäure, von welcher er ca. 5% enthält, und ganz entsprechende Verbindungen werden erhalten, wenn man die Lösung der Hemialbumose in Kochsalz mit Salzsäure, oder die in schwefelsaurem Natron mit Schwefelsäure fällt (HERTH). Die oben erwähnte Fällung mit Salpetersäure ist nach SCHMIDT-MÜHLHEIM ebenfalls eine Verbindung von Hemialbumose (Propepton) mit der genannten Säure und kann durch Behandlung mit Alkohol in Krystalloiden erhalten werden (97). Die reine Hemialbumose erhält man nach HERTH durch genaues Neutralisiren einer wässrigen Lösung von Säurehemialbumose, starkes Einengen und Dialysiren derselben; die Hemialbumose scheidet sich dabei als eine geléeähnliche Schichte von brauner Farbe aus, welche mit Wasser geschüttelt einen weissen Niederschlag giebt. Dieser hält kleine Mengen Säure oder Alkali äusserst hartnäckig zurück, welche durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden können. Einmal ausgeschiedene Hemialbumose ist wie in Wasser, so auch in Kochsalzlösung unlöslich, kann aber von diesem Salze in Lösung gehalten werden; aus einer Lösung von Säurehemialbumose fällt NaCl diese als einen mächtigen weissen Niederschlag fast vollständig aus. Aehnlich wie mit Säuren verbindet sich die Hemialbumose auch mit Alkalien; diese Verbindungen werden aber durch Kochsalz nicht so leicht und so vollständig gefällt, wie die mit Säuren. Wird eine Lösung von Hemialbumose in möglichst wenig Kochsalz (z. B. in 100 CC. 9 Hemialbumose + 0·5 NaCl) auf 40° erwärmt, so trübt sich dieselbe und hellt sich weder beim Abkühlen noch beim Kochen wieder völlig auf. Eine möglichst salzarme Lösung (durch Neutralisiren einer Lösung von reiner Salzsäurehemialbumose erhalten) giebt mit Kupfer-, Blei- und Silbersalzen Niederschläge, die durch Erwärmen nicht, wohl aber durch geringe Mengen eines Alkali oder einer Säure (mit Ausnahme von Salpetersäure) wieder in Lösung gebracht werden können (HERTH).

Während HERTH aus seinen Untersuchungen den Schluss zieht, dass aus dem Fibrin bei der Verdauung nur eine Hemialbumose und zwar ohne Spaltung oder Hydratation des Fibrinmoleküls entsteht, nehmen KÜHNE und CHITTENDEN (98) eine Spaltung unter Bildung mehrerer Albumosen an. Nach KÜHNE (99) zerfällt das Eiweissmolekül bei der Verdauung in zwei Gruppen einander ähnlicher Körper, die er als Anti- und Hemigruppe bezeichnet; er unterscheidet hiernach Antialbumose und Hemialbumose. Erstere ist noch kaum bekannt; sie geht in 0·75% Sodalösung mit Trypsin verdaut, zum Theil in Antialbumid über. Letztere, die Hemialbumose, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von folgenden vier: 1. Protalbumose, durch festes NaCl im Ueberschuss fällbar, in kaltem und heissem Wasser löslich; 2. Heteroalbumose, durch NaCl-Ueberschuss

fällbar, in kaltem und siedendem Wasser unlöslich, dagegen sowohl in verdünntem als auch in concentrirtem Salzwasser löslich; 3. Dysalbumose, wie 2., aber auch in Salzwasser unlöslich; 4. Deuteroalbumose, durch NaCl-Ueberschuss nicht, dagegen durch NaCl und Säuren fällbar, in reinem Wasser löslich. KÜHNE und CHITTENDEN fanden die spec. Drehung für Protalbumose: $[\alpha]_D = -71{\cdot}40-79{\cdot}05°$ in saurer, $= -70{\cdot}55-81{\cdot}22°$ in alkalischer Lösung; für Deuteroalbumose $= -74{\cdot}41-79{\cdot}11°$ in saurer, $= -75{\cdot}28-75{\cdot}93°$ in alkalischer, $= -71{\cdot}96-77{\cdot}35°$ in NaCl-Lösung; für Heteroalbumose $= -68{\cdot}65°$ in saurer, $= -60{\cdot}65°$ in alkalischer Lösung. HERTH fand die spec. Drehung abhängig vom Säuregrade, mit der Verminderung desselben zunehmend, zwischen $-67{\cdot}7°$ und $-70°$ schwankend. Nach J. G. OTTO (100) geht das Propepton an feuchter Luft oder in wässriger Lösung leicht theilweise in coagulirbares Eiweiss über.

9. Peptone.

Die Endprodukte der Einwirkung des Pepsins auf Eiweisskörper, welche also durch dieses Ferment nicht weiter verändert werden, nennt man Peptone; dieselben entstehen auch bei der Trypsinverdauung, sowie bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien aus den bisher beschriebenen Eiweissarten, aber nur intermediär, da sie durch diese Reagentien noch weiter zersetzt werden können. Am genauesten ist der Process der Peptonisirung am Fibrin und am coagulirten Hühnereiweiss studirt worden. Für die Verdauung mit Pepsin (Magensaft) ist es nicht ganz gleichgültig, in welchem Verhältnisse die Menge desselben zu der des Eiweisses steht; damit der Process rasch verlaufe, ist es nothwendig, dass das Pepsin in reichlicher Menge vorhanden sei, und das Fibrin wendet man am besten in möglichst gequollenem Zustande (den es durch Digeriren mit 0·2 % Salzsäure bei Körpertemperatur annimmt) an. Bringt man so vorbereitetes Fibrin in eine Lösung von Pepsin in 0·2—0·3 % Salzsäure (künstlicher Magensaft), oder übergiesst man es mit Pepsinglycerin (glyceriniger Auszug einer Magenschleimhaut), und lässt das Ganze bei 38—40° stehen, so löst sich das Fibrin (oder das coagulirte Eiweiss) im Magensafte allmählich auf und wird schliesslich in Pepton übergeführt. Nach KÜHNE (101) (dem wir die neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiete verdanken und welcher die früheren Angaben von MEISSNER (102) grösstentheils bestätigt und erweitert) entstehen aus dem Fibrin bei Gegenwart von zureichendem Pepsin unter Spaltung des Eiweissmoleküls zunächst Albumosen: Antialbumose (identisch mit Syntonin oder Acidalbumin) und Hemialbumose und aus diesen Peptone: Antipepton (auch für Trypsin unverdaulich) und Hemipepton (wird durch Trypsin noch in Leucin, Tyrosin etc. zersetzt). Durch Pepsin werden beide Peptone nicht weiter verändert. Ist dagegen das Pepsin in unzureichender Menge vorhanden, so wird zwar die auch hier anfänglich gebildete Hemialbumose in Hemipepton umgewandelt, aber die Antialbumose zunächst in Antialbumat (MEISSNER's Parapepton) und dann in Antialbumid (identisch mit SCHÜTZENBERGER's Hemiprotëin), welches für Pepsin unverdaulich ist, aber durch Trypsin in alkalischer Lösung in Antipepton übergeführt wird. Trypsin wirkt ganz analog, aber, namentlich in alkalischer Lösung energischer als Pepsin; auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Erhitzen mit Wasser auf 110—120° (MULDER, THIRY) werden die Eiweisskörper nach und nach in Peptone, bei 130 bis 150° auch in Leucin und Tyrosin (LUBAVIN 245) verwandelt. Ueber die Wärmetönung bei der künstlichen Verdauung, s. MALY, PFLÜGER's Arch. 22, pag. 111. — Bezüglich des Vorkommens von Pepton sei hier noch bemerkt, dass man das-

selbe in Magen- und Darminhalt (SCHMIDT-MÜHLHEIM 103), sowie in Blut, Milch (SCHMIDT-MÜHLHEIM 104), Milz, Pankreas, Harn und Eiter (HOFMEISTER 105) gefunden hat. Ueber das Verhalten des Peptons im Blut s. d. Artikel; nach HOFMEISTER geht dasselbe zum grossen Theil in die Körperchen über.

Zur Darstellung von Pepton*) verfährt man zweckmässig auf folgende Weise. Frisches, gut ausgewaschenes und ausgedrücktes Blutfibrin (oder auch ein anderer Eiweisskörper) wird mit soviel 0·2—0·3 % Salzsäure übergossen, dass das Ganze nach längerem Digeriren bei Brutwärme eine glasartige, gequollene Masse bildet; alsdann übergiesst man diese mit einer dünnen Schicht guten Pepsinglycerins und lässt bei 38—40° stehen, bis Alles (bis auf einen geringen schlammigen Bodensatz) aufgelöst ist. Dann wird neutralisirt, wobei nur ein geringer Niederschlag entstehen darf, aufgekocht, filtrirt, mit etwas Blei- (oder Zink-) Oxydhydrat gekocht (um alle Eiweissspuren zu entfernen), filtrirt, mit etwas Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt, mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark angesäuert, und mit Phosphorwolframsäure das Pepton gefällt. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit 4—5 % Schwefelsäure haltendem Wasser völlig ausgewaschen und mit etwas überschüssigem Barytwasser zersetzt; das Filtrat wird durch Kohlensäure vom grössten Theile des überschüssigen Baryts befreit, filtrit, eingedampft, hierauf der noch gelöste Baryt durch vorsichtiges Zusetzen verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt, wiederum filtrirt, stark eingedampft, und mit viel Alkohol gefällt. Das hierdurch ausgeschiedene Pepton wird mit Alkohol gewaschen uud im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet (HOFMEISTER). Ein etwas abweichendes Verfahren ist von LÖW (106) angegeben worden.

Das Pepton bildet ein feines weisses oder schwach gelbliches Pulver, welches in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, in absolutem Alkohol und Aether dagegen nicht. Seine wässrige Lösung wird weder durch Kochen, noch durch Neutralsalze oder Mineralsäuren gefällt, auch nicht durch Alkalien oder alkalische Erden oder Ferrocyankalium und Essigsäure; sie wird aber gefällt durch Tannin, durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdaensäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid, bei Gegenwart starker Mineralsäuren, sowie auch durch Bleiessig und Ammoniak, und durch salpetersaures Quecksilberoxyd. Mit Kupfervitriol und Kalilauge giebt Pepton eine schön rothe Lösung (Biuretreaction). Giebt man zu einer wässrigen Pepton- (oder Eiweiss-) lösung etwas Diazobenzolsulfosäure, so wird die Flüssigkeit schwach gelb, auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalilauge aber orangegelb bis tiefbraunroth (Schüttelschaum blutroth); durch Zinkstaub wird die Lösung bei Luftabschluss entfärbt, durch Luftzutritt fuchsinroth (PETRI 107). Wahrscheinlich verbindet sich Pepton mit Säuren und auch mit Basen; so wird z. B. Baryt aus einer Peptonlösung durch Kohlensäure nicht vollständig ausgefällt. Das Pepton ist ziemlich diffusibel (FUNKE), sodass man es durch Dialyse von andern Eiweissstoffen trennen kann (HENNINGER 108). Seine wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links; $[\alpha]_D = -63{\cdot}5°$ (HOFMEISTER). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (HENNINGER) oder für sich auf 140—150° (HOFMEISTER 109) wird Pepton theilweise in Körper verwandelt,

*) Es ist vielleicht nicht überflüssig, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass nicht alle Autoren mit der Bezeichnung »Pepton« denselben Begriff verbinden. So z. B. sind die »Peptone« von MÖHLENFELD und KISTIAKOWSKY jedenfalls durch Oxydation entstandene Zersetzungsprodukte; ADAMKIEWICZ's »Pepton« ist ein Gemenge von eigentlichem Pepton mit anderen Verdauungsprodukten, namentlich Hemialbumose und PEKELHARING's »Pepton« ist hauptsächlich Propepton (Hemialbumose.)

welche dem Propepton oder Acidalbumin ähnlich sind. Ob es mehrere Peptone giebt, ist noch nicht mit aller Sicherheit nachgewiesen; KÜHNE unterscheidet Antipepton und Hemipepton, von denen nur das letztere durch Trypsin weiter zersetzt wird (s. o.); wahrscheinlich entspricht jedem Albumin oder Globulin ein besonderes Pepton. —

Nach einer jüngst erschienenen Mittheilung von KÜHNE (110) sind jedoch die Peptonpräparate, welche man bisher unter den Händen gehabt hat, grösstentheils Albumose gewesen »und nur das durch Pankreasverdauung erhaltene Antipepton ist gelegentlich nahezu oder ganz frei davon gewesen.«

Anhang. Hemiproteïn (SCHÜTZENBERGER 111) oder Antialbumid (KÜHNE) entsteht sowohl bei der Verdauung (s. o.) als auch durch Kochen von Eiweiss (coagulirtes Eieralbumin) mit verdünnter Schwefelsäure; seine Menge beträgt in letzterem Falle etwa die Hälfte des angewandten Eiweisses, die andere (Hemialbumin) bleibt in Lösung. Mit Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet bildet es ein weisses Pulver, welches in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich ist, wohl aber in verdünnten Alkalien. Durch Pepsin wird es nicht verdaut, durch Trypsin in alkalischer Lösung in Antipepton übergeführt, ohne Bildung von Leucin und Tyrosin (KÜHNE). Längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, löst es sich allmählich auf unter Bildung von Leucin, Tyrosin etc. und Hemiproteïdin, welches letztere amorph, in Wasser und Alkohol löslich und von süsslichem Geschmacke ist (SCHÜTZENBERGER).

10. Proteïde.

Die nach dem Vorgange von HOPPE-SEYLER als Proteïde bezeichneten Körper haben nur die eine Eigenschaft gemeinsam, bei der Spaltung ausser Eiweissstoffen (Acidalbumin, Albuminat) auch andere Substanzen zu liefern; man muss hieraus schliessen, dass ihre Zusammensetzung noch complicirter ist als die der bisher beschriebenen Eiweisskörper.

1. Blutfarbstoffe. Dieselben (Haemoglobin, Oxyhaemoglobin, Haemocyanin) sind bereits in dem Artikel Blut (Bd. II, pag. 309 und 327) ausführlich behandelt worden; daher sollen hier nur noch die Resultate einiger seither erschienenen Arbeiten über diese Körper nachgetragen werden.

Nach OTTO (112) enthält das Methaemoglobin ebensoviel Sauerstoff wie das Oxyhaemoglobin, nur fester gebunden. Bezüglich des Spektrums des Haemoglobins hat SORET (113) gefunden, dass letzteres auch einen Streifen im Violett und Ultraviolett besitzt.

Hundehaemoglobin. 1 Grm. desselben bindet im Mittel 1·205 CC. CO (bei 0° und 1 m Hg). Das Molekulargewicht für Hb berechnet sich hieraus zu 14129, für Hb + CO zu 14157, J. MARSHALL (114). Das zugehörige Methaemoglobin krystallisirt in braunen Nadeln; es entsteht aus dem Oxyhaemoglobin durch Ferridcyankalium (G. HÜFNER 115). Schweineoxyhaemoglobin krystallisirt in schön hochrothen Nadeln, denen bisweilen etwas grössere Tafeln beigemengt sind; 1 Grm. Haemoglobin bindet 1·28 CC. O (bei 0° und 1 m Hg) (OTTO 116). Das zugehörige Methaemoglobin krystallisirt in feinen braunen Nadeln, welche in Wasser etwas weniger löslich sind als das Oxyhaemoglobin; 100 CC. Wasser lösen bei 0° 5·85 Grm. Durch Fäulniss geht es in Haemoglobin über (HÜFNER und OTTO 117). Behandelt man eine Lösung des Methaemoglobins mit Stickoxyd, so wird dieselbe je nach der Concentration schön rosenroth bis dunkelpurpurroth und zeigt dann nur noch 2 deutliche, aber nicht so scharf wie bei O- und CO-Hb begrenzte Streifen zwischen D und E. Das

Methaemoglobin enthält ebensoviel O lose gebunden wie das Oxyhaemoglobin (G. HÜFNER und R. KÜLZ 118). Das zugehörige Kohlenoxydhaemoglobin (CO-Hb) krystallisirt in schön rubinrothen Tafeln und Prismen; 1 Grm. Haemoglobin bindet 1·254 CC. CO (0° und 1 m Hg), woraus sich das Molekulargewicht zu 13513, bezw. 13541 (für CO-Hb) berechnet (R. KÜLZ 119). Pferdeoxyhaemoglobin krystallisirt in grossen Nadeln, selten in hexagonalen Tafeln. 100 CC. Wasser lösen bei 1° 2·61 Grm., bei 20° 14·38 Grm. O-Hb auf; 1 Grm. Hb bindet 1·31 CC. O oder 1·39 CC. CO (bei 0° und 1 m Hg) (HÜFNER, BÜCHELER 120). Das zugehörige Methaemoglobin krystallisirt in braunen Nadeln. Das Molekulargewicht berechnet sich zu 12042. — Die beobachteten Verschiedenheiten in Krystallgestalt, Löslichkeit, Wassergehalt und anscheinend auch in der Menge der gebundenen Gase lassen kaum eine andere Deutung zu als die, dass die Haemoglobine verschiedenen Ursprungs wirklich verschiedene chemische Individuen sind; da sie aber alle dasselbe Haematin bei der Zersetzung liefern, so muss die Ursache dieser Verschiedenheiten in der Natur des Eiweisskomponenten liegen. — ZINOFFSKY (Inaug.-Diss. Dorpat, 1885) fand im Haemoglobin Fe:S = 1:2·03.

In neuester Zeit haben NENCKI und N. SIEBER (121) gefunden, dass krystallisirtes Oxyhaemoglobin durch Behandlung mit absolutem Alkohol ohne Aenderung der Form und der Zusammensetzung in eine unlösliche, von ihnen Parahaemoglobin genannte Modification umgewandelt sind. Die alkalische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen in Roth; Haeminkrystalle lassen sich aus demselben nicht darstellen. — Nach H. STRUVE (122) kann man den durch Einwirkung von absolutem Alkohol ganz unlöslich gewordenen Blutkrystallen (Oxyhaemoglobin) durch wiederholte Behandlung mit ammoniakalischem Spiritus allmählich allen Farbstoff entziehen, sodass die Krystalle nahezu farblos werden, aber ihre Form unverändert beibehalten. Bezüglich der eigenthümlichen Schlussfolgerungen, welche STRUVE aus seinen Versuchen zieht, muss auf das Original verwiesen werden.

2. Caseïn. Dasselbe ist mit Sicherheit bisher nur in der Milch nachgewiesen worden; das sogen. »Caseïn« der Hautsalbe und des Bürzeldrüsensecrets mancher Vögel (DE JONGE 123) ist noch nicht auf sein Verhalten gegen Labferment geprüft worden und kann deshalb noch nicht als »Caseïn« bezeichnet werden. Genauer untersucht ist bis jetzt nur das Caseïn der Kuhmilch, welches am besten nach folgender, von HAMMARSTEN (124) angegebenen Methode dargestellt wird. Frische Kuhmilch wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt und das Gemisch mit 0·075—0·1 % Essigsäure versetzt, worauf sich das Caseïn sehr rasch zu Boden setzt. Dasselbe wird rasch einige Male mit Wasser decantirt, abgepresst, mit Wasser fein zerrieben, und in möglichst wenig verdünnter Natronlauge, am besten bei neutraler Reaction der Flüssigkeit, aufgelöst; die anfangs milchweisse Lösung wird beim Filtriren durch mehrere Filter fast wasserklar, nur schwach bläulich opalescirend. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird sie wieder mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag fein zerrieben und dann auf einem Filter ausgewaschen; hierauf wird die ganze Procedur der Lösung und Fällung nochmals wiederholt. Dann wird der ausgewaschene Niederschlag nicht zu stark ausgepresst, rasch mit 97 % Alkohol zu einer feinen Emulsion zerrieben, auf einem Filter rasch mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, abgepresst und in einer grossen Reibschale unter Zerreiben trocknen gelassen; die letzten Spuren Aether werden im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Ein Haupterforderniss für das gute Gelingen der Darstellung ist ein sorgfältiges Zerreiben der feuchten Niederschläge mit Wasser, da das Auswaschen sonst nicht vollkommen bewerkstelligt werden kann.

Das so gewonnene Caseïn ist ein staubfeines, schneeweisses Pulver, welches selbst in Portionen von 4—6 Grm. verbrannt, keine sicher nachweisbare Menge Asche hinterlässt; vollständig im Vacuum getrocknet, kann es ohne Schaden auf 100° erhitzt werden. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, röthet aber feuchtes blaues Lackmuspapier stark; durch Kochen mit Wasser oder Weingeist wird es verändert und zersetzt. In ätzenden, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien löst es sich leicht und die entstehenden Lösungen reagiren neutral oder selbst ziemlich stark sauer; dieselben gerinnen beim Kochen nicht, überziehen sich aber mit einer Haut. In Kalk- oder Barytwasser löst es sich ebenfalls; aus den Carbonaten von Kalk, Baryt und Magnesia treibt es die Kohlensäure aus. Alle diese Lösungen werden durch Neutralsalze (gewöhnliches gypshaltiges NaCl), oder durch verdünnte Säuren gefällt; ein Ueberschuss dieser letzteren (namentlich Salzsäure) löst das gefällte Caseïn leicht wieder auf. Auch phosphorsauren Kalk vermag das Caseïn zu lösen; die Lösung gerinnt nicht beim Kochen, wohl aber mit Lab. Durch Mineralsäuren gefälltes Caseïn hält hartnäckig kleine Mengen derselben zurück, welche sich aber durch Auswaschen vollständig entfernen lassen (HAMMARSTEN). Ganz frisch gefällt ist das Caseïn auch in Neutralsalzen, besonders Kochsalz, nicht völlig unlöslich; hat es sich aber schon in Flocken und Körnchen abgeschieden, so ist es fast ganz unlöslich in Salzen. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, geht das Caseïn nur langsam in Syntonin über, mit überschüssigem Alkali viel rascher in Albuminat (LUNDBERG 125).

Durch Labferment wird das Caseïn sowohl in schwach saurer, als auch in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in eigenthümlicher Weise verändert, nach HAMMARSTEN wahrscheinlich in zwei Körper gespalten, von denen der eine bei Gegenwart von phosphorsaurem Kalk in Verbindung mit diesem als Käse ausfällt (wobei die Lösung gerinnt), während der andere in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Der Käse ist in Wasser um so weniger löslich, je mehr Kalkphosphat er enthält; fällt man ihn aus kalkfreien, mit Lab versetzten Caseïnlösungen durch Essigsäure aus, so ist er in Wasser oder Gypswasser nicht ganz so schwer löslich wie das Caseïn; letzteres löst sich dagegen in Wasser bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk leichter als Käse. Ferner vermag das Caseïn grosse Mengen von phosphorsaurem Kalk zu lösen, der Käse nur wenig; in Säuren und Alkalien löst sich dagegen der kalkfreie Käse sehr leicht, nur der Kalkphosphat haltende schwer. Mit Lab vermag Käse nicht mehr zu gerinnen (Unterschied von Caseïn; HAMMARSTEN, KÖSTER 126).

Das andere lösliche Spaltungsprodukt des Caseïns, das Molkeneiweiss, ist ein staubfeines, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches sämmtliche Reactionen der Peptone giebt, aber anders zusammengesetzt ist als diese; es entsteht nur in sehr geringer Menge. Um das Caseïn zur Gerinnung zu bringen, ist nur sehr wenig Labferment erforderlich; ein Theil des letzteren (möglichst gereinigt) vermag 4—800000 Theile Caseïn zu coaguliren. Die beschriebene Veränderung durch Lab erleidet das Caseïn auch in seiner natürlichen Lösung, der Milch; wird diese roh oder nach kurzem Erhitzen auf 50—70° mit Lab versetzt, so gerinnt sie stets in compacten Massen, war sie jedoch vor dem Fermentzusatz gekocht oder 2 Stunden lang auf 70° erhitzt worden, so ist das Coagulum feinflockig (M. HOFFMANN 135). Alkalialbuminat, mit welchem das Caseïn viele Eigenschaften und Reactionen gemein hat, wird durch Labferment nicht verändert, auch nicht bei Gegenwart von Kalkphosphat — ein Beweis, dass Caseïn mit Albuminat nicht identisch ist (HAMMARSTEN 127).

Hammarsten fand selbst in seinem möglichst gereinigten, aschefreien Caseïn einen Gehalt an Phosphor, der sich aber als ganz constant erwies; im Mittel aus 9 Bestimmungen an 6 Präparaten verschiedenen Ursprunges = 0·847 § (Min. 0·831 §; Max. 0·883 §). Dieser Phosphor ist in Form von Nucleïn vorhanden, welches sich allmählich ausscheidet, wenn eine salzsaure Caseïnlösung mittelst Pepsins verdaut wird; die anfangs klare Flüssigkeit wird allmählich trübe, dünnem Kleister ähnlich und lässt dann das Nucleïn als reichlichen flockigen Niederschlag ausfallen. Hammarsten schliesst hieraus und aus der Constanz des Phosphorgehaltes, dass das Caseïn nicht ein mit Nucleïn verunreinigter oder gemengter Eiweisskörper ist, sondern dieses im Molekül enthält (Nucleoalbumin). Zu ähnlichen Resultaten war schon früher Lubavin (245) gelangt.

Die vorstehenden Angaben beziehen sich sämmtlich auf das Caseïn der Kuhmilch; das Caseïn anderer Herkunft zeigt häufig ein von dem geschilderten etwas abweichendes Verhalten, so dass die Annahme der Existenz verschiedener Caseïne nahe liegt. Das menschliche Caseïn wird aus der Milch durch Säuren gar nicht oder doch nicht vollständig gefällt (Biedert 128), auch nicht durch Kälberlab (Biel 129), dagegen durch Kochsalz oder Glaubersalz und Erhitzen (Biel), durch einen grossen Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia (Makris), durch Tannin und Alkohol. Das trockene Frauencaseïn ist nach Biedert in Wasser ziemlich vollkommen löslich und diese Lösung reagirt neutral; nach Radenhausen (130) reagirt es mit Wasser befeuchtet schwach sauer, quillt in Wasser lösungsartig auf und lässt aus seiner Lösung in stärkeren Alkalien nach einiger Zeit Kalkphosphat ausfallen; nach Makris (131) ist es, durch schwefelsaure Magnesia gefällt und mit Aether unter Zusatz von etwas Essigsäure und Alkohol, sowie mit heissem Wasser gewaschen, in Wasser unlöslich, aber etwas löslich in Alkohol und leicht löslich in Alkalien. Dem Frauencaseïn sehr ähnlich ist das Stutencaseïn, welches ebenso wie ersteres immer nur in feinen Flocken (durch Essigsäure, Alkohol, Tanin) gefällt wird und mit Kälberlab nur unvollständig gerinnt (Biel, Langgaard 132).

Fällt man Kuhcaseïn aus Milch mit schwefelsaurer Magnesia, entfettet es mit Aether und löst es in Wasser, so zeigt es $(\alpha)_j = -80°$, in schwach alkalischer Lösung $= -76°$, in sehr verdünnter Lösung $= -87°$, in stark alkalischer Lösung $= -91°$ (Hoppe-Seyler 133).

Die von A. Danilewski und P. Radenhausen verfochtene Ansicht, dass das Caseïn kein einheitlicher Körper sei, ist von Hammarsten (127) widerlegt worden; die Angaben von Kemmerich über die Umwandlung von Albumin in Caseïn beim Stehen der Milch konnte Schmidt-Mühlheim (134) nicht bestätigen.

3. Mucin. Als Mucin (Schleimstoff) werden eine Anzahl untereinander jedenfalls nicht identischer Substanzen bezeichnet, welche aus schleimigen, fadenziehenden oder zähen thierischen Flüssigkeiten (Galle, Kystenflüssigkeiten, Synovia, Speichel etc.) und Geweben (Nabelstrang, Sehnen, Submaxillardrüsen, Hüllen der Froscheier, Schnecken etc.) gewonnen worden sind. Zur Darstellung werden im Allgemeinen die bis zur Filtrirbarkeit verdünnten Flüssigkeiten oder Wasser-, bezw. Kalkwasser- (Sehnen, Froscheier) Auszüge filtrirt, mit Essigsäure ausgefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen; durch Lösen in Kalkwasser oder 0·1 bis 0·2 § Sodalösung und Fällen mit Essigsäure kann derselbe noch weiter gereinigt werden. Die Eigenschaften der so erhaltenen Präparate verschiedenen Ursprungs sind nicht ganz dieselben.

Mucin (Kittsubstanz) aus Sehnen ist nach Rollett (136) in Wasser, Al-

kohol, Aether, Essigsäure unlöslich, in verdünnten Alkalien oder Kalkwasser leicht, bei Sättigung mit neutraler Reaction löslich, enthält keine Asche. Nach EICHWALD (137) ist es ein weisses bis grauweisses, schwer zerreibliches Pulver, giebt die MILLON'sche Reaction; die neutrale Lösung (in Kali oder Natron) wird nicht gefällt durch Fe_2Cl_6, $CuSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, Tannin, wohl aber durch Bleiessig. Es ist nicht diffusibel. Mit Mineralsäuren gekocht, giebt es Acidalbumin und Traubenzucker. Das Schneckenmucin aus *Helix pomatia* ist ein bräunlich weisses Pulver, welches sich ebenso verhält; in conc. Kochsalzlösungen scheint es sich nicht zu lösen, sondern nur äusserst stark zu quellen, doch schäumen solche (opalescirende) Flüssigkeiten stark und werden durch Wasser theilweise gefällt, sie sind nicht zähflüssig (s. u. pag. 586). EICHWALD fand keinen Schwefel in seinem Mucin, doch ist seine Methode der Prüfung (Kochen mit starker Kalilauge und Prüfung mit Nitroprussidnatrium oder HCl) wohl ungenügend. Mucin aus der Submaxillardrüse verhält sich nach OBOLENSKY (138) ähnlich, enthält aber mehr C und N als das EICHWALD'sche. Nabelstrangmucin ist nach JERNSTRÖM (139) in Essigsäure nicht löslich (entgegen OBOLENSKY), schwefelhaltig, nicht ganz aschefrei, giebt mit Schwefelsäure gekocht eine reducirende Substanz und nähert sich in seiner Zusammensetzung sehr den eigentlichen Eiweisskörpern, wesshalb es von HAMMARSTEN als mucoïde Substanz bezeichnet wird. Gallenmucin, aus Galle durch Essigsäure gefällt, windet sich beim Umrühren um den Glasstab, giebt nach LANDWEHR (140) beim Kochen mit Schwefelsäure keinen Zucker, nur coagulirtes Eiweiss und etwas Acidalbumin; auch geht es, in Kalkwasser gelöst, beim Stehen in Kalkalbuminat über. Der Zucker, welcher aus Submaxillardrüsen- und Schneckenmucin durch Säuren gebildet wird, entsteht nach LANDWEHR nicht aus dem Mucin, sondern aus einem beigemengten Kohlehydrat (Achrooglykogen). Ueberhaupt sind nach LANDWEHR (s. u. pag. 586) alle Mucine Gemenge von Eiweiss mit Gallensäure (Gallenmucin) oder thierischem Gummi (Mucin aus Speichel und Schnecken, sowie Metalbumin, s. u.). Die stark gequollenen, gallertartigen Hüllen der Froscheier bestehen nach GIACOSA (141) aus reinem Mucin, welches sich in Kalkwasser zu einer fadenziehenden Flüssigkeit löst; es giebt mit Säuren gekocht Zucker und Acidalbumin, ist nicht fäulnissfähig. GIACOSA hält die Versuche LANDWEHR's, welche das Mucin als ein Gemenge von Eiweiss und Kohlehydrat nachweisen sollen, nicht für beweiskräftig, die ganze Frage überhaupt noch nicht für spruchreif. Nach MOROCHOWETZ (142) sollen Mucin, Amyloïd und Nucleïn identisch sein (?).

Mit dem Mucin nahe verwandt ist das Metalbumin von SCHERER (143), welches HAMMARSTEN (144) aus Ovarialcystenflüssigkeiten durch wiederholte Fällung mit Alkohol möglichst rein dargestellt hat. Es bildet ein staubfeines, weisses, sehr hygroskopisches, in Wasser leicht zu einer opalisirenden, schleimigen, dicklichen Flüssigkeit lösliches Pulver. Durch Kochen seiner wässrigen Lösung oder durch Essigsäure wird es nicht gefällt, auch nicht durch die gewöhnlichen Eiweissreagentien, nur durch Bleiessig entsteht ein im Ueberschuss leicht löslicher Niederschlag; durch MILLON's Reagens wird es braunroth gefärbt; feucht auf 100° erhitzt wird es unlöslich. Mit Säuren gekocht liefert es eine reducirende Substanz, welche aber nicht von einem beigemengten Kohlehydrat stammt. Das Paralbumin SCHERER's ist nach HAMMARSTEN ein Gemenge von Metalbumin und Eiweiss.

4. Chondrin. In den permanenten Knorpeln, sowie in den Knochenknorpeln vor deren Verknöcherung, in pathologisch veränderten Knochen (Enchondromen), bei Brachiopoden und Holothurien (HILGER 145), bei Tunicaten

(Schäfer 146), findet sich eine an und für sich in kaltem und heissem Wasser unlösliche Substanz, das Chondrigen, welche sich aber beim Kochen mit Wasser allmählich unter Umwandlung in Chondrin auflöst. Zur Darstellung dieses letzteren kocht man am besten möglichst von anhängenden Geweben befreite Rippenknorpel 12—14 Stunden lang mit Wasser, filtrirt und fällt aus dem Filtrate das Chondrin mit Alkohol.

Chondrin (Knorpelleim) ist dem Glutin in vielen Beziehungen sehr ähnlich; wie dieses quillt es in kaltem Wasser nur auf, ohne sich zu lösen, löst sich aber in kochendem auf und die entstandene Lösung gelatinirt beim Erkalten wie eine Leimlösung. Durch Essigsäure, Alaunlösung und Salze schwerer Metalle wird es gefällt, durch $HgCl_2$ aber nur getrübt, durch Tannin nicht gefällt, während Leimlösung durch die letzten beiden Reagentien stark gefällt, durch die erstgenannten aber nicht verändert wird. Durch verdünnte Mineralsäuren wird Chondrin gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss der Säure sehr leicht auf. Mit verdünnten Säuren gekocht, wird das Chondrin gespalten, wobei neben Syntonin (v. Mering 147) ein eigenthümlicher, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirender Körper entsteht. Nach Boedeker (148) ist dies ein sehr schwer krystallisirender Zucker, die Chondroglykose; nach de Bary (149) ist derselbe linksdrehend ($[\alpha]_j = -46{\cdot}5°$), also keine Glykose und auch mit Laevulose nicht identisch, da er mit Kalk eine in Wasser leicht lösliche Verbindung giebt; nach Petri (150) eine stickstoffhaltige, mehrbasische, krystallisirbare Säure (vielleicht auch ein Gemenge von zwei Säuren), welche auch ein krystallisirbares Kupfersalz bildet, dessen grüne Lösung durch Alkalien prachtvoll rothviolett wird und dann beim Kochen Oxydul ausscheidet; nach Krukenberg (151) ist es eine stickstoffhaltige, leicht veränderliche Säure, die Chondroïtsäure; nach v. Mering (152) eine rechtsdrehende, stickstoffhaltige, leicht zersetzliche Kohlenhydratsäure, welche beim Erhitzen mit Natronlauge Brenzcatechin liefert. Tyrosin und Glykokoll konnten bisher noch nicht aus dem Chondrin erhalten werden. Bei der Zersetzung mittelst Barythydrat in höherer Temperatur giebt das Chondrin im Allgemeinen dieselben Produkte wie die anderen Eiweisskörper; Tyrosin fehlt gänzlich, Glykokoll entsteht höchstens in Spuren, dagegen sind Säuren der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_4$, Alanin, Amidobuttersäure, $C_4H_7NO_2$ und $C_5H_9NO_2$ vorhanden (Schützenberger und Bourgeois 178). Vielleicht gehört Chondrin zu den Glutinoïden.

Chondrin ist stark linksdrehend; de Bary fand $[\alpha]_D = -213{\cdot}5°$ für eine mit ein paar Tropfen Natronlauge versetzte Lösung, $= -552{\cdot}0°$ bei grossem Ueberschuss von Aetznatron.

Anmerkung. Zu den Substanzen, welche bei der Zersetzung neben anderen Produkten noch Eiweisskörper liefern, gehören ausser den beschriebenen auch noch zwei Gruppen der Nucleïne (153). Da indessen die dritte Gruppe dieser Körper bei der Spaltung kein Eiweiss entstehen lässt, während doch die Zusammengehörigkeit aller drei Gruppen von Nucleïnen zu einer einzigen Familie kaum in Zweifel gezogen werden kann, so sollen alle hierhergehörigen Substanzen später zusammen unter dem Artikel Nucleïn abgehandelt werden.

II. Albumoïde.

In den Gerüsten und Tegumenten des thierischen Organismus finden sich gewisse stickstoffhaltige Substanzen, welche von den eigentlichen Eiweisskörpern als Albuminoïde unterschieden worden sind. Wennschon dieser Name andeuten sollte, dass diese Substanzen sich in vieler Hinsicht den Albuminen oder eigentlichen Eiweisskörpern ähnlich verhalten, so wurde doch die Frage, ob sie diesen

zuzurechnen seien, bald in bejahendem, bald in verneinendem Sinne beantwortet [HOPPE-SEYLER (1) z. B. trennt dieselben von den Albuminstoffen]. Fasst man indessen, wie hier geschehen, den Begriff »Eiweisskörper« etwas weiter, und berücksichtigt man, dass in neuerer Zeit aus einzelnen echte Eiweisskörper (Albuminat, Pepton) erhalten worden sind (MOROCHOWETZ, LINDWALL) (154), so muss man obige Frage unbedingt im bejahenden Sinne beantworten. Aber nicht alle der früher als Albuminoïde bezeichneten Körper sollen hier als Albumoïde beschrieben werden, sondern nur diejenigen, welche unter ihren Zersetzungsprodukten Tyrosin liefern; die anderen, welche überhaupt keine der aromatischen Reihe zugehörigen Produkte geben, sollen zu einer besonderen Gruppe der Glutinoïde (so nach dem Leim, als dem wichtigsten Repräsentanten derselben benannt) zusammengefasst werden.

1. Keratine (Hornsubstanzen). Mit dem Namen Keratin oder Hornsubstanz bezeichnet man den Rückstand, welchen die sogen. Horngebilde (Epidermis, Haare, Wolle, Nägel, Hufe, Hörner, Federn, Fischbein, Schildpatt etc.) bei der Behandlung mit gewissen Lösungsmitteln hinterlassen. Man verfährt dabei in der Regel so, dass man die möglichst zerkleinerten Horngebilde mit Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren erschöpft und den Rückstand noch der Verdauung mit Pepsin und Trypsin unterwirft, um alle Spuren noch beigemengter eigentlicher Eiweisskörper zu entfernen. Ein besonders reines Keratin erhält man aus der Schalenhaut des Hühnereies, indem man dieselbe erst ein paar Tage mit 0·1 ‰ Natronlauge digerirt, mit Wasser auswäscht, mehrere Tage hindurch mit verdünnter Essigsäure digerirt, dann mit verdünnter Salzsäure, mit kaltem und hierauf mit siedendem Wasser und endlich mit Alkohol und Aether erschöpft (LINDWALL 155). Dieses Keratin bildet ein weisses, völlig aschefreies Pulver und ist jedenfalls sehr rein; das aus Gehirn von KÜHNE (156) dargestellte Neurokeratin, welches ebenfalls möglichst gereinigt wurde, aber noch 1·6 ‰ Asche enthielt, ist ein leicht gelbliches, sehr hartes Pulver, welches sich weder in kalter Schwefelsäure noch in Kalilauge löst. Aus anderem Material erhaltenes Keratin ist mehr oder weniger grau gefärbt, auch nicht ganz aschefrei.

Es liegt auf der Hand, dass die angegebene Reinigungsmethode keine Gewähr dafür giebt, dass der schliesslich erhaltene unlösliche Rückstand ein chemisches Individuum darstellt; dies wird höchstens dann der Fall sein, wenn das benutzte Material eine sehr einfache Struktur (wie die Schalenhaut des Eies) besitzt. Die Zusammensetzung des Keratins verschiedenen Ursprungs schwankt denn auch zwischen ziemlich weiten Grenzen, so dass man mit Sicherheit auf die Existenz verschiedener Keratine schliessen kann; da aber alle diese Präparate grosse Uebereinstimmung im chemischen Verhalten zeigen und unterscheidende Reactionen noch kaum bekannt sind, empfiehlt es sich dennoch, einstweilen alle unter dem Namen Keratin zusammenzufassen. Besonders bemerkenswerth ist der hohe Gehalt an Schwefel (bis 5·4 ‰) in diesen Substanzen; manche, wie Horn, (nicht aber Haare) geben schon bei Berührung mit Wasser Schwefelwasserstoff aus, alle bilden bei der Lösung in verdünnten Alkalien Schwefelmetall neben Albuminat, Hemialbumose und Pepton. Mit Barythydrat auf 150—200° erhitzt, giebt Merinowolle dieselben Produkte wie Albumin: Ammoniak (5·3 ‰ N), Kohlensäure (4·3 ‰), Oxalsäure (5·7 ‰), Essigsäure (3·2 ‰), Pyrrhol (1 ‰), Capronsäureleucin und -leuceïn ($C_6H_{13}NO_2$ und $C_6H_{11}NO_2$, 12—15 ‰), Amidobuttersäure ($C_4H_9NO_2$), Amidovaleriansäure, Amidopropionsäure, Tyrosin (3·2 ‰), Buttersäure-, Valeriansäureleuceïn, Glukoproteïn ($C_8H_{16}N_2O_4$) und kleine Mengen anderer Produkte;

menschliche Haare verhalten sich ähnlich (SCHÜTZENBERGER 157, BLEUNARD 158). Mit Säuren, am besten einer Mischung gleicher Volume concentrirter Salzsäure und Wasser gekocht, liefern alle Keratinsubstanzen Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin (3—5 %), Ammoniak und Schwefelwasserstoff (HORBACZEWSKI 159). Das Verhalten der Keratine ist also im Allgemeinen dasselbe wie das der früher beschriebenen Eiweisskörper; die Entstehung der ersteren aus letzteren kann aber, wie der hohe Schwefel- und Tyrosingehalt zeigt, nicht die Folge eines einfachen Wasserverlustes (MOROCHOWETZ) sein, sondern beruht wahrscheinlich darauf, dass einerseits ein Antheil des Sauerstoffs im Eiweiss durch Schwefel ersetzt wird, so dass sich das Keratin zum Eiweiss ähnlich verhält wie Thiacetsäure zu Essigsäure, und andererseits ein Theil des Leucins (oder einer anderen Amidosäure) im Eiweiss durch Tyrosin substituirt wird, ohne dass im übrigen die Constitution des Eiweisses dadurch eine Aenderung erlitte.

2. Elastin. In fast allen Bindegeweben der höheren Thiere, ganz besonders im Nackenbande der grossen Säugethiere finden sich elastische Fasern, deren Hauptbestandtheil als Elastin bezeichnet wird. Die Reindarstellung desselben ist derjenigen des Keratin ganz analog; möglichst gereinigtes und zerkleinertes Nackenband von Ochsen wird erst mit kochendem Wasser, dann mit 1 % Kalilauge, wieder mit Wasser, dann mit kochender 10 % Essigsäure ausgezogen, hierauf mit kalter 5 % Salzsäure 24 Stunden lang in Berührung gelassen, mit Wasser gewaschen, abgepresst, mit 95 % Alkohol ausgekocht und mit Aether im Extractionsapparat völlig erschöpft. Zweckmässig wird die Masse, sobald sie hart geworden, möglichst fein pulverisirt (HORBACZEWSKI 160). Auf diese Weise möglichst gereinigtes Elastin bildet ein gelblichweisses Pulver, welches unter dem Mikroskope noch die Gestalt der elastischen Fasern erkennen lässt. Grössere, durch Trocknen hartgewordene Stücke nehmen beim Liegen im Wasser, unter Quellung, ihre ursprüngliche Elasticität wieder an. Durch kochende concentrirte Kalilauge wird es gelöst, ebenso durch kochende verdünnte Schwefelsäure, wobei es sehr viel Leucin (36—45 %), aber nur sehr wenig Tyrosin (0·25 %) liefert (ERLENMEYER und SCHÖFFER 161). Bei der Fäulniss mit Pankreas entstehen daraus Ammoniak, Valeriansäure, Glykokoll, Kohlensäure und peptonartige Materien, aber weder Phenol noch Indol (WÄLCHLI 162). Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre oder mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung gekocht, oder mit Pepsin verdaut, spaltet es sich in Hemielastin und Elastinpepton. Ersteres ist in kaltem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber beim Erhitzen seiner Lösung zum Kochen fast vollständig in Flocken aus, die sich beim Erkalten wieder lösen; concentrirte Lösungen sind stark klebrig, gelatiniren aber nicht. Seine Lösung wird gefällt durch Alkohol, concentrirte Mineralsäuren (im Ueberschuss derselben ist der Niederschlag wieder löslich), durch Ferrocyankalium und Essigsäure, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure, Phenol und Essigsäure, Metallsalze, und giebt die Biuret-, Xanthoproteïn- und MILLON'sche Reaction. $[\alpha]_D = -92{\cdot}7°$. Längere Zeit auf 100—120° erhitzt wird es in Wasser unlöslich. Das Elastinpepton ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich, wird durch Alkohol nur schwer, durch conc. Mineralsäuren nicht gefällt; Neutralsalze oder Ferrocyankalium und Essigsäure geben keine Niederschläge, wohl aber Phosphorwolframsäure, $HgCl_2$, HgN_2O_6, Bleiessig und Ammoniak. Es giebt dieselben Farbenreactionen wie das Hemielastin, $[\alpha]_D = -87{\cdot}94°$ (HORBACZEWSKI). Bei der gänzlichen Spaltung durch Kochen mit conc. Salzsäure und Zinnchlorür liefert möglichst gereinigtes, eiweissfreies (weil schwefelfreies) Elastin: Glykokoll, Amidovaleriansäure, Leucin,

Tyrosin (ca. 0·25%), Ammoniak neben anderen noch nicht genauer erkannten Verbindungen (Leuceïnen?); Glutaminsäure, Asparaginsäure oder flüchtige Säuren konnten bisher nicht aufgefunden werden (HORBACZEWSKI 163).

Nach HILGER (164) findet sich in der Schale und dem Dotter der Eier der Ringelnatter ein dem Elastin sehr ähnlicher Körper, der aber auch in conc. Kalilauge unlöslich ist (s. a. KRUKENBERG, Vergl.-physiol. Stud. II. R., 1. Abth., pag. 68).

3. Fibroïn. Die Spinndrüsen vieler Raupen (besonders der Seidenraupe, *Bombyx mori)* sondern ein zähflüssiges, stark fadenziehendes Secret ab, welches an der Luft zu Seide (165) erstarrt. Das frische Secret ist gelb oder farblos, löst sich in Wasser; die Lösung schäumt beim Erhitzen, ohne jedoch zu gerinnen, sie gesteht aber selbst in der Kälte nach 36 Stunden zu einer zitternden Gallerte, die nun auch in kochendem Wasser nicht mehr löslich ist. Die rohe Seide ist ein Gemenge von Fibroïn und Sericin (Seidenleim); diese beiden Stoffe, oder wenigstens das Fibroïn, sind demnach in dem Secrete der Spinndrüsen nicht unmittelbar enthalten, sondern entstehen erst aus einem anderen Stoffe, vielleicht in ähnlicher Weise wie das Fibrin aus dem Fibrinogen. Fibroïn findet sich übrigens auch in den Herbstfäden der Spinnen.

Um das Fibroïn von den Beimengungen zu befreien, kocht man Rohseide mit Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren aus, oder erhitzt sie mehrere Male mit Wasser auf 130° und erschöpft dann mit Alkohol und Aether. Das Fibroïn bleibt dann als blassgelbe, der Seide völlig gleichende Fäden zurück; es löst sich in conc. Kalilauge, warmer Chlorzinklösung, Kupferoxydammoniak, Nickeloxydulammoniak, in conc. Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Leucin und Tyrosin (WALTENBERGER 166) (STÄDELER 167) und Glykokoll (CRAMER 168) zersetzt; durch Einwirkung von Barythydrat bei 150—180° entstehen daraus dieselben Produkte wie aus den eigentlichen Eiweisskörpern (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS 169).

4. Sericin. Das Sericin (Seidenleim) kann aus der wässrigen Abkochung der Rohseide durch Fällen mit Bleiessig, Zersetzen des Niederschlages unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff, und Fällen des etwas eingedampften Filtrates mit Alkohol erhalten werden. Er stellt getrocknet ein weisses, in kaltem Wasser quellendes, in heissem lösliches Pulver dar; seine heisse Lösung gelatinirt beim Erkalten. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht liefert es kein Glykokoll, nur wenig Leucin, aber ca. 5% Tyrosin und 10% Serin ($C_3H_7NO_3$) (CRAMER 168).

B. Glutinoïde; Eiweisskörper, welche bei der Spaltung keine aromatischen Produkte liefern.

Die Glieder dieser Gruppe schliessen sich den Albumoïden auf's Engste an; wie diese finden sie sich hauptsächlich in den Gerüsten und Tegumenten des Thierkörpers. Die meisten derselben sind noch sehr wenig untersucht; mehrere lösen sich bei längerem Kochen mit Wasser auf und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den anderen, welche von Wasser nicht angegriffen werden.

12. Leimartige, in heissem Wasser lösliche Substanzen.

1. Collagen, leimgebendes Gewebe, ist im Thierreiche ausserordentlich verbreitet. Bei den Wirbelthieren bildet es den Hauptbestandtheil der Bindegewebsfibrillen; im Körper der Wirbellosen findet es sich dagegen nur selten. HOPPE-SEYLER (170) konnte aus dem Fleische von *Octopus* und *Sepiola* Leim gewinnen, nicht aber aus Maikäfern, Weinbergsschnecken, *Anodonta* oder *Unio*, oder *Amphioxus lanceolatus* (aus letzterem giebt dagegen KRUKENBERG (171) an,

Leim erhalten zu haben). Ziemlich rein kann man das Collagen aus Knochen durch Ausziehen derselben mit kalter verdünnter Salzsäure erhalten, wobei es als durchscheinende, weiche Masse von der Form des Knochens zurückbleibt (Osseïn); aus Sehnen durch Extraction derselben mit Kochsalzlösung und nachfolgende Verdauung mit Trypsin in alkalischer Lösung, wobei sich die elastischen Fasern etc. lösen und die Bindegewebsfibrillen rein zurückbleiben (EWALD und KÜHNE 172). Das Collagen ist in Wasser, Salzlösungen, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, quillt aber in den Säuren und ist in diesem Zustande sowohl für Pepsin als auch für Trypsin in alkalischer Lösung verdaulich. Kocht man es anhaltend mit Wasser, so löst es sich langsam unter Bildung von Leim (Glutin) auf; diese Umwandlung erfolgt schneller bei Gegenwart von etwas Säure oder unter Druck bei 120—130°, doch ist auch die physikalische Beschaffenheit, bezw. der Grad der Reinheit von Einfluss auf die Schnelligkeit der Auflösung. Am reinsten erhält man den Leim aus gut gereinigtem Osseïn oder aus Hausenblase.

Der reine Leim ist farblos, in dünnen Schichten durchsichtig, amorph; in kaltem Wasser quillt er nur auf, ohne sich zu lösen, in heissem löst er sich aber leicht. Alkohol, Aether, Fette, flüchtige Oele lösen den Leim nicht auf, Alkohol fällt ihn aus seiner wässrigen Lösung. In verdünnten Säuren, auch Essigsäure, ist er leicht löslich, er wird nicht durch (Essigsäure und) Ferrocyankalium, Alaun Bleizucker, Eisensalze gefällt, wohl aber durch $HgCl_2$, Metaphosphorsäure, Phosphorwolframsäure, Taurocholsäure (EMICH 173), Gerbsäure. Der Niederschlag mit letzterer entsteht aber nicht, wenn nicht Salze zugegen sind (WEISKE 174). Durch Kochen mit MILLON's Reagens wird er nicht roth gefärbt (Unterschied von den Albumoïden). Beim Erhitzen schmilzt er und giebt bei der trocknen Destillation eine grosse Anzahl verschiedener Verbindungen: Wasser, Ammoniak, Methylamin, Butylamin, Kohlensäure, Cyanammonium, Pyrrhol, Homopyrrhol, Dimethylpyrrhol, Pyrocoll; ausserdem kleine Menge flüssiger Kohlenwasserstoffe, Spuren von Phenol und anderen nicht näher untersuchten Produkten, vielleicht Chinolin, aber keine Pyridinbasen (WEIDEL und CIAMICIAN 175). Durch Kochen mit Salzsäure wird er unter Bildung von Glutaminsäure, Glykokoll, Leucin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zersetzt (HORBACZEWSKI 176); GAETHGENS (177) erhielt auch Asparaginsäure in geringer Menge neben anderen, noch unbestimmten Amidosäuren. Mit Kalilauge erhitzt, liefert er ebenfalls Leucin und Glykokoll. Tyrosin entsteht bei diesen Zersetzungen nicht. Mit Barythydrat auf 150—200° erhitzt, liefert der Leim im Allgemeinen dieselben Produkte wie Eiweiss, nur kein Tyrosin (SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS 178); (BLEUNARD 179). Reiner, aschefreier Leim fault selbstverständlich nicht, der gewöhnliche aber sehr leicht, besonders mit Pankreas, dabei entstehen zunächst Leimpeptone, Leucin, Glykokoll, dann auch Valeriansäure, Ammoniak, eine Base $C_8H_{11}N$ und andere noch unbestimmte Produkte, aber kein Indol (NENCKI 180, JEANNERET 181, WEYL 182). Mit Kupfervitriol und Natronlauge giebt Leim eine violette Lösung, die beim Kochen heller roth wird. Mit conc. Schwefelsäure und Eisessig giebt Leim keine Färbung. Mit doppeltchromsaurem Kali versetzt und eingetrocknet, bleibt Leim im Finstern oder gelben Lichte längere Zeit unverändert, im Lichte wird er aber schnell unlöslich, in einer Leimlösung erfolgt diese Veränderung auch im Sonnenlichte nicht (183). $[\alpha]_D =$ ca. $-112—114°$ (HOPPE-SEYLER 184).

Durch längeres Kochen einer Leimlösung verliert dieselbe die Fähigkeit zu gelatiniren, indem der Leim sich in sogen. Leimpepton verwandelt; dieselbe

Veränderung erleidet er anscheinend unter der Einwirkung verdünnter Säuren, sowie bei der Verdauung durch Pepsin oder Trypsin. Kocht man eine solche Leimpeptonlösung mit Bleioxydhydrat, um die letzten Spuren Eiweiss zu entfernen, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft das neue Filtrat etwas ein, so kann man aus demselben durch Platinchlorid das Semiglutin fällen. Der Niederschlag ist anfangs ölig, wird aber allmählich beim Durchrühren mit Wasser fest und leicht zerreiblich; er ist chlorfrei. Durch Schwefelwasserstoff kann man daraus das Semiglutin abscheiden, welches in Wasser, nicht in Alkohol (ausser bei Gegenwart von Salzsäure oder Ammoniak) löslich ist. Seine Lösung wird durch Bleizucker, Bleiessig, Zinnchlorür, salpetersaures Silber nicht gefällt, wohl aber durch Platinchlorid, Goldchlorid, Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxyd, Brom, Jod, Tannin, Phosphorwolframsäure; die Niederschläge lösen sich meist beim Erwärmen wieder auf. Er ist eine Säure; das neutrale Platinsalz hat die Formel $C_{55}H_{81}N_{17}O_{22}Pt^{IV}$; das mit grüner Farbe lösliche Kupfersalz: $C_{55}H_{83}N_{17}O_{22}Cu$ (HOFMEISTER 185). Aus dem Filtrat von dem Platinniederschlage kann man durch Phosphorwolframsäure das Hemicollin fällen; es ist in Wasser löslich, durch Alkohol nur schwer fällbar. Seine sauer reagirende Lösung wird durch Platinchlorid nicht, wohl aber durch Bleiessig und salpetersaures Silber gefällt; das mit blauer Farbe lösliche Kupfersalz hat die Formel: $C_{47}H_{68}N_{14}O_{19}Cu$. Bei weiterer Spaltung liefert sowohl Hemicollin als auch Semiglutin Leucin und Glykokoll (HOFMEISTER).

Wird Leim anhaltend auf 130° erhitzt, so verliert er im Mittel 0·755 % (ber. 0·74, s. u.) an Gewicht und verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche, dem Collagen ganz ähnliche Substanz, welche auch wie dieses wieder in Leim zurück verwandelt werden kann. Bei der Spaltung in Hemicollin und Semiglutin nimmt Collagen 2·22 % Wasser auf. Nach HOFMEISTER lassen sich diese Beziehungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I. } \underset{\text{Collagen}}{C_{102}H_{149}N_{31}O_{38}} + H_2O = \underset{\text{Leim.}}{C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}}$$

$$\text{II. } \underset{\text{Leim}}{C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}} + 2H_2O = \underset{\text{Semiglutin}}{C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}} + \underset{\text{Hemicollin.}}{C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}}$$

Ob die leimgebende Substanz niederer Vertebraten identisch ist mit derjenigen höherer, erscheint zweifelhaft; Hausenblase z. B. geht schon bei 38—40° mit Wasser behandelt in gelatinirenden Leim über, und bei 130° verliert sie zwar ihre Löslichkeit in Wasser, doch kann aus dem entstandenen Produkt keine gelatinirende Lösung wieder erhalten werden (HOFMEISTER). —

Anhang. Wenn man Haut durch Kochen mit Wasser vom Collagen befreit und dann mit Ammoniak behandelt, so bleibt ein Rückstand, der sich in Kupfer- oder Zinkoxydammoniak löst; aus diesen Lösungen wird er durch Neutralisiren in Verbindung mit wechselnden Mengen Metall wieder gefällt. Durch conc. Schwefelsäure wird er in Glykokoll übergeführt; mit Kali giebt er anscheinend weder Tyrosin noch Leucin in erheblicher Menge (186).

2. Tryptocollagen nennt KRUKENBERG (187) den collagenartigen Gewebsbestandtheil in dem Kopfknorpel von *Sepia officinalis*; es gleicht im Allgemeinen dem Collagen, wird aber leichter als dieses durch Trypsin verdaut.

13. Sponginartige, in heissem Wasser nicht lösliche Substanzen.

1. Spongin bleibt zurück, wenn gut gereinigte und fein zerschnittene Badeschwämme mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether ausgekocht werden. Es bildet keinen Leim, giebt mit Schwefelsäure gekocht nur Leucin und Glykokoll, kein Tyrosin (STÄDELER 188); in conc. Salzsäure, kochenden verdünnten Alkalien oder Barytwasser löst es sich langsam ohne Färbung auf, nicht

in ammoniakalischer Kupferlösung. Es enthält häufig auch Jod, anscheinend in organischer Verbindung. Analysen sind von POSSELT (189) und von CROOCKEWITT (190) ausgeführt worden.

2. Conchiolin nennt FRÉMY (191) die organische Substanz der Muschelschalen, welche beim Behandeln derselben mit verdünnter Salzsäure zurückbleibt. Nach SCHLOSSBERGER (192) besteht dieser Rückstand aus wenigstens 2 Substanzen: braunen Häuten, die sich weder in kochendem Wasser, noch in Alkohol, Aether, kochender Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren lösen; in conc. Schwefelsäure und Salzsäure sind sie in der Wärme löslich, geben mit verdünnter Schwefelsäure gekocht nur Leucin, kein Glykokoll [KRUKENBERG (193) hält jedoch dessen Auftreten für wahrscheinlich] oder Tyrosin. In kochender Kalilauge sind sie zum Theil (ca. 46 %) löslich, der gelöste Theil wird durch Säuren nicht wieder gefällt; der unlösliche Theil färbt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat vorübergehend rostroth. Die andere Substanz bildet weisse Flocken, die sich mit starker Kalilauge gekocht gelb bis braun färben und fast völlig lösen, aber durch Säuren bis auf eine geringe Trübung nicht wieder gefällt werden. Nach KRUKENBERG (194) sind die Schalen gewisser Molluskeneier (von *Murex trunculus, Buccinum undatum)* ein besonders gutes Material für die Darstellung des Conchiolins; man entkalkt dieselben mit verdünnter Salzsäure, entfettet sie mit Alkohol und Aether, befreit sie durch Verdauung mit Pepsin und Trypsin (in neutraler Lösung) von Eiweiss und durch Maceration mit 10—20 % Natronlauge von einer mucinartigen Kittsubstanz. Es ist in Wasser (auch oberhalb 100°), Alkohol, Aether, kalter und kochender Essigsäure, sowie verdünnten Mineralsäuren unlöslich, wird durch MILLON's Reagens nicht roth gefärbt; durch Salpetersäure oder Natronlauge wird es aber gelb gefärbt.

3. Byssus. Mit diesem Namen bezeichnet man die Fäden, mit denen sich manche Muschelarten an festen Gegenständen anheften. Der Byssus enthält wahrscheinlich eine eigenthümliche, dem Conchiolin ähnliche Substanz, die aber noch nicht näher untersucht ist; diese löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, selbst nicht in kochender 20 % Kalilauge. Gegen schmelzendes Kalihydrat verhält sie sich wie Conchiolin. Sehr verdünnte Schwefelsäure löst die Fäden bei 120° auf. Mit Kali gereinigte Substanz enthält 12·2 bis 12·6 % N. (SCHLOSSBERGER 195).

Andere, wahrscheinlich hierhergehörige Gerüstsubstanzen niederer Thiere sind in neuerer Zeit von KRUKENBERG (196) etwas näher untersucht und beschrieben worden; von seinen Resultaten mögen hier noch folgende erwähnt werden:

4. Cornëin bildet das Achsenskelett bei *Antipathes* und *Gorgonia*, ist unverdaulich für Pepsin und Trypsin, giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und einen krystallinischen, Cornikrystallin, genannten Körper, der aber nicht rein erhalten werden konnte (197).

5. Spirographin bildet die scheidenförmige Hülle von *Spirographis Spallanzanii*; es löst sich in kochendem Wasser allmählich zu einer gummiartigen Flüssigkeit auf, enthält N und S, ist so gut wie unverdaulich, giebt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Leucin. Die mit kalter 8 % HCl ausgezogenen Spirographishüllen lösen sich in verdünnter kalter Natronlauge unter Bildung von Spirographidin, welches aus der neutralisirten und filtrirten Lösung durch Alkohol niedergeschlagen wird; es verbindet sich mit Metallen. Unter Umständen entsteht neben dem Spirographidin auch noch Spirographëin, welches bei der Neutralisation ausfällt (198).

Ausser über die bisher angeführten finden sich in der Literatur auch noch zahlreiche Angaben über das Vorkommen anderer Eiweisskörper in verschiedenen Organen des Thierkörpers; da aber diese Substanzen noch sehr wenig untersucht sind, so möge hier der Hinweis auf einige der wichtigeren Arbeiten genügen (244).

II. Pflanzliche Eiweisskörper (199).

Der pflanzliche Organismus ist, wie bereits hervorgehoben wurde, die eigentliche Stätte der Eiweisserzeugung, doch ist derselbe verhältnissmässig arm an den Produkten dieser Synthesen. Seine Gerüste enthalten keine, und seine Säfte nur geringe Mengen eiweissartige Substanzen; nur in den Samen werden diese angehäuft und aufgespeichert als nothwendiges Material für die Prozesse der Keimung. Von besonderem Interesse erscheint auch die Form in der dies geschieht; alle ruhenden Samen (und auch andere ruhende Reservestoffe führende Vegetationsorgane) enthalten nämlich körnige, stärkemehlähnliche Massen, die sogen. Proteïnkörner, welche ausserordentlich reich an Eiweisskörpern sind. Diese Proteïnkörner sind rundlich, eiförmig oder ellipsoidisch, bisweilen gefärbt (z. B. braunroth bei *Arachis*, grün bei *Knautia* etc.); ihr grösster Durchmesser schwankt gewöhnlich zwischen 3 und 12 μ, doch findet man auch solche von weniger als 1 und mehr als 50 μ im Durchmesser. Sie sind von einem Hüllhäutchen umgeben, welches ebenfalls eiweissartiger Natur ist, aber den Lösungsmitteln einen grösseren Widerstand entgegensetzt, als die eingeschlossene Eiweisssubstanz. In diesen Körnern befinden sich ferner sogen. Globoide, amorphe, kugelförmige oder traubige Gebilde, welche viel anorganische Substanzen neben organischen enthalten und häufig auch noch sogen. Krystalloide, welche im Wesentlichen aus krystallinischen Eiweisskörpern bestehen, und in mancher Hinsicht an die Dotterplättchen in den Eiern der Fische und Amphibien erinnern. Diese Krystalloide sind häufig sehr schön ausgebildet, und gleichen in ihrer Form vollständig den gewöhnlichen Krystallen; sie weichen aber von diesen in mehreren Punkten erheblich ab, insofern als ihre Winkel nicht ganz constant sind, sondern innerhalb gewisser Grenzen schwanken, und ferner durch ihre Quellbarkeit, welche nach verschiedenen Richtungen hin einen verschiedenen Werth besitzt, sodass ein Krystalloid während des Quellens seine Gestalt etwas ändert.

Die chemische Natur der Krystalloide ist noch nicht mit voller Sicherheit ergründet; jedenfalls bestehen dieselben nicht aus Eiweiss allein, sondern sind Verbindungen desselben mit Basen (Kali, Natron) oder auch mit Salzen. Für diese Annahme spricht vornehmlich, dass die Krystalloide theilweise in Wasser löslich sind, und dass aus dieser Lösung durch Säuren (Kohlensäure) Eiweisskörper niedergeschlagen werden, welche in Wasser unlöslich sind, sowie ferner, dass man aus so erhaltenen Eiweissniederschlägen künstlich wieder Krystalle darstellen kann, welche aber stets, je nach der Art ihrer Bereitung, entweder Basen (K, Na, Mg, Ca, Ba) oder Salze (NaCl, NH_4Cl etc.) enthalten, übrigens alle Eigenschaften der natürlichen Krystalloide besitzen. Die Menge dieser mineralischen Bestandtheile (die meist bei der Verbrennung vollständig als Asche zurückbleiben) ist in der Regel verhältnissmässig sehr gering, sodass man lange Zeit glaubte dieselben nur als Verunreinigung des reinen Eiweisses ansehen zu müssen; allein wenn man bedenkt, dass das Molekulargewicht aller Eiweisskörper sehr gross sein muss (z. B. 3333, für einen Schwefelgehalt von 0·96 $\frac{0}{0}$ = 1 At. S), während dasjenige der damit verbundenen Basen oder Salze (MgO, Na_2O, NaCl etc.) im Vergleich damit sehr klein ist, so erkennt man leicht, dass die Menge dieser letzteren in einer Verbindung mit Eiweiss überhaupt nur eine sehr geringe sein kann. Eine weitere Stütze für diese Ansicht liegt auch in der Thatsache, dass es gelingt, in durchaus schön ausgebildete Krystalle von Paranusseiweiss (aus NH_4Cl krystallisirt und ausser diesem Salze kaum noch Asche enthaltend) durch einfache Digestion derselben mit der Lösung eines Salzes von sehr hohem

Molekulargewichte (kieselwolframsaures Kali) ohne jede erkennbare Aenderung der Krystallform eine ganz beträchtliche Menge Asche, in einem Falle bis 17 %, hineinzubringen (DRECHSEL). Man kann demnach nicht bezweifeln, dass, wenn auch nicht immer, so doch sehr häufig die Aschenbestandtheile als integrirende Bestandtheile des Eiweissmoleküls zu betrachten sind.

Das chemische Verhalten der pflanzlichen Eiweisskörper ist im Allgemeinen das nämliche wie bei den thierischen; sie können wie diese durch Hitze, Alkohol etc. coagulirt werden, sie werden durch Pepsin und Trypsin verdaut, sie liefern bei den Zersetzungen dieselben Produkte, geben dieselben allgemeinen Reactionen. Um so bemerkenswerther erscheint daher der Umstand, dass man noch keinen Eiweisskörper kennt, der sowohl in Pflanzen als auch in Thieren vorkommt (alle in dieser Hinsicht aufgestellten Behauptungen z. B. betreffs des Myosins und Vitellins entbehren gegenwärtig noch jedes exakten Beweises); man muss hieraus schliessen, dass das pflanzliche Eiweiss für die Zwecke des Thierkörpers nicht unmittelbar verwendbar ist, sondern erst einer besonderen Umformung unterworfen werden muss. Diese, die Synthese des thierischen Eiweisses aus den Bruchstücken des pflanzlichen, wird sich später jedenfalls auch ausserhalb des Thierkörpers künstlich bewerkstelligen lassen. Einige pflanzliche Eiweissstoffe sind übrigens vor allen andern durch eine recht bedeutende Löslichkeit in Weingeist ausgezeichnet (Kleberproteïnstoffe).

Die systematische Eintheilung der pflanzlichen Eiweisskörper ist gegenwärtig mit noch grösseren Schwierigkeiten verknüpft als die der thierischen; im Grossen und Ganzen kann man die für letztere aufgestellten Gruppen zum Vorbilde nehmen, allein für manche derselben kennt man noch keine Repräsentanten pflanzlichen Ursprungs. Eine andere Schwierigkeit liegt darin, dass die Eigenschaften mancher Pflanzeneiweisse derartige sind, dass man im Zweifel bleibt, welcher Gruppe der thierischen man sie zurechnen soll; so sind z. B. manche sogen. Globuline ganz erheblich in reinem Wasser löslich, aber doch nicht so leicht, als man es für Albumine vorauszusetzen pflegt. Im Folgenden werden die Gruppen der Pflanzenalbumine, der Kleberproteïnstoffe, der Pflanzencaseïne und der Pflanzenglobuline unterschieden werden; eine genauere Untersuchung wird aber voraussichtlich zu der Erkenntniss führen, dass auch jedem pflanzlichen Globulin oder Albumin ein Albuminat, Acidalbumin, Propepton und Pepton entspricht, gerade wie den entsprechenden Eiweissarten thierischen Ursprungs. Für eine solche Annahme sprechen schon verschiedene Thatsachen, namentlich das in Keimlingen beobachtete Vorkommen peptonartiger Substanzen und die Verdaulichkeit pflanzlicher Eiweissstoffe durch Pepsin und Trypsin.

1. Pflanzenalbumine.

Pflanzliche Albumine d. h. Eiweisskörper, welche an und für sich in Wasser löslich und durch Hitze coagulirbar sind, kennt man noch nicht in reinem Zustande. Auf ihre Anwesenheit pflegt man zu schliessen, wenn man in wässrigen Pflanzenextrakten, nach vorgängiger Abscheidung eines durch genaue Neutralisation entstehenden Niederschlages, durch Kochen noch ein Coagulum erhält, eventuell nach dem Ansäuern mit einer Spur Essigsäure.. Solche coagulirte Substanzen sind häufig analysirt und dadurch als Eiweisskörper erkannt worden; allein es ist klar, dass dieselben kein unverändertes Albumin darstellen, sondern das Produkt der Umwandlung des genuinen Albumins durch Hitze. Ausserdem ist wohl zu beachten, dass die pflanzlichen Globuline etc. zum Theil in Wasser

nicht ganz unlöslich sind, sodass ein wie angegeben erhaltener Kochniederschlag durchaus nicht immer aus einem Albumin entstanden zu sein braucht. Wenn man das Filtrat von einem solchen Niederschlage eindampft, so scheiden sich in der Regel noch mehr geronnene Flocken aus, und aus dem Filtrat kann durch Zusatz von Kupfersalz und Kalilauge der Rest des Eiweisses gefällt werden (RITTHAUSEN); ob dieser aber ein uncoagulirbares Albumin oder nicht vielmehr ein der Hemialbumose ähnlicher Eiweisskörper ist, bleibt noch dahingestellt. — Bezüglich des Verhaltens des coagulirten sogen. Albumins, möge gleich hier noch erwähnt werden, dass dasselbe nicht in allen Fällen das nämliche ist; so löst sich z. B. das coagulirte Albumin aus Erbsen und Saubohnen leicht in Kaliwasser und Essigsäure, das aus Weizen, Gerste, Mais, Lupinen, Ricinus dagegen nicht und auch in der Zusammensetzung lassen sich erhebliche Differenzen nachweisen (RITTHAUSEN 200).

2. Kleberproteïnstoffe.

Wenn man Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig anrührt und diesen nach einigem Stehen am besten unter fliessendem Wasser vorsichtig ausknetet, so wird das Stärkemehl zum grössten Theil ausgewaschen und als Rückstand bleibt eine mehr oder minder zähe, elastische, knetbare Masse, der sogen. Kleber. Aehnlich wie Weizenmehl verhält sich auch das Mehl aus Spelt, doch eignen sich nicht alle Sorten gleich gut zu diesem Versuche; die Ausbeute ist sehr verschieden und schwankt nach RITTHAUSEN (201) zwischen 8·36 und 21·35 $\%$ bei 120° getrocknetem Kleber auf trockenes Weizenmehl berechnet, nach MILLON (202) zwischen 0·0 und 17·4 $\%$. Der Kleber ist ein Gemenge von Gliadin (Pflanzenleim), Glutencaseïn, Glutenfibrin und Mucedin; einzelne dieser Stoffe fanden sich auch in den Körnern anderer Getreidearten (Roggen, Gerste, Hafer, Mais). Frischer Kleber ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, etwas mehr in heissem oder kochendem, doch wird hierbei die grösste Menge desselben unlöslich; in sehr verdünnten Säuren oder Alkalien löst er sich sehr leicht schon in der Kälte auf, wobei geringe Mengen von Stärke, Fett und Kleie zurückbleiben; in Salzlösungen (KNO_3, $NaNO_3$, NaCl, NH_4Cl etc.) ist er unlöslich, dagegen löslich im Weingeist, während er in absolutem Alkohol ganz unlöslich ist. Die Trennung und Reindarstellung der einzelnen Kleberbestandtheile ist ziemlich mühsam und umständlich, sodass bezüglich derselben auf die Originalabhandlungen von RITTHAUSEN verwiesen werden muss; hier sei nur kurz angedeutet, dass sich dieselbe hauptsächlich auf die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Stoffe in Weingeist von 0·86—0·82 spec. Gew. gründet. — Nach einer Angabe von TH. WEYL und BISCHOFF (203) ist der Kleber im Mehle nicht als solcher enthalten; wird das Mehl mit einer ca. 15 $\%$ NaCl-Lösung extrahirt, so geht ein Globulin (Pflanzenmyosin) in Lösung und der Rückstand giebt mit Wasser geknetet keinen Kleber mehr. Die Verfasser schliessen daraus, dass die Kleberbildung ein der Fibrinbildung aus Fibrinogen analoger Prozess ist und finden eine Stütze für diese Ansicht besonders noch in dem Umstande, dass mit NaCl-Lösung angerührtes Mehl noch Kleber giebt, wenn man die Mischung mit einem grossen Ueberschuss von Wasser versetzt.

1. Glutenfibrin. Dieser Eiweisskörper findet sich im Weizen, Gerste, Mais, in geringer Menge auch im Roggen.

Weizenglutenfibrin aus weingeistiger Lösung in Masse abgeschieden bildet eine sehr zähe, zusammenhängende Masse (kleine Mengen fallen flockig aus), welche durch Behandlung mit absolutem Alkohol lederartig und dann sehr

langsam fest wird; lässt sich auch im festen Zustande nur sehr schwer pulverisiren. In Wasser ist es unlöslich; beim Kochen damit wird es theilweise unter Zersetzung gelöst, der Rückstand ist coagulirt (unlöslich); durch Trocknen in der Wärme wird es ebenfalls unlöslich. Mit Weingeist von 30—70 % Tr. erhitzt, löst es sich leicht auf und fällt beim Erkalten grösstentheils, je nach dem Wassergehalte der Lösung, wieder aus; in Weingeist von 0·86—0·83 spec. Gew. löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in beträchtlicher Menge auf. Die Lösungen in schwachem Weingeist bilden beim Verdampfen an der Oberfläche dicke, klare, weiche Häute, welche sich beim Umrühren wieder lösen; Lösungen in 80—90 % Alkohol gelatiniren höchstens theilweise beim Erkalten, werden durch Wasser oder Aether gefällt und hinterlassen beim Verdunsten in dünner Schicht auf Glas das Fibrin als dünne, biegsame, glänzende Haut. Ferner löst sich das Fibrin in der Kälte und bei hinreichender Verdünnung ohne Zersetzung leicht in verdünnter Essigsäure, Salzsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Kalilauge, Natronlauge, nur wenig dagegen in verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure und quillt nur in Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser. Aus seinen Lösungen in Säuren wird das Fibrin durch Alkalien schon bei noch stark saurer Reaction gefällt; der Niederschlag enthält Säure, löst sich bisweilen in reinem Wasser und wird dann durch Neutralisation völlig gefällt. Aus alkalischen Lösungen wird es durch Säuren, so wie auch durch Metallsalze (aber dann in Verbindung mit Metall) gefällt. Der Kupferniederschlag z. B. ist blaugrün, in Kalilauge leicht mit blauvioletter Farbe löslich, wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt (204).

Maisfibrin ist dem Weizenfibrin im Allgemeinen sehr ähnlich; durch absoluten Alkohol aus der weingeistigen Lösung gefällt und möglichst entwässert, dann mit Aether entfettet und über Schwefelsäure getrocknet wird es hornartig, äusserst zäh, aber doch in grösseren Stücken zerbrechlich, kann indessen nicht gepulvert werden. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Weizenfibrins; in conc. HCl löst es sich allmählich mit bräunlicher (nicht blauer oder violetter) Farbe auf, die Lösung wird durch Wasser gefällt; in Phosphorsäure, Salpetersäure (1·2 spec. Gew.), Weinsäure und Oxalsäure löst es sich nicht. Mit Schwefelsäure gekocht giebt es Tyrosin (3·2 %), Leucin (ca. 17 %), Glutaminsäure (10·0 %), Asparaginsäure (1·4 %) und unkrystallisirbare Substanzen (205).

2. Gliadin (Pflanzenleim). Dasselbe findet sich im Weizen und Hafer.

Das Weizengliadin bildet wasserhaltig eine gelbliche, sehr schleimig zähe Masse, welche beim Trocknen mit absolutem Alkohol und über conc. Schwefelsäure gelblich weiss, erdig und etwas zähe wird. Mit Alkohol entwässert, aber noch damit getränkt, zieht es an der Luft rasch Wasser an und zerfliesst zu einer klaren, glashellen Masse. In Wasser quillt das trockene Gliadin allmählich zu sehr klebrigen, weichen, weisslichen Klümpchen, die sich zum Theil lösen; durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt. In Weingeist von 60—78 % Tr. ist es viel löslicher als in Wasser, besonders in der Hitze; eine solche gesättigte Lösung hinterlässt es beim Verdunsten als durchsichtige, klare gelblichweisse Schicht. In absolutem Alkohol ist es ganz unlöslich. In sehr verdünnten Säuren und Alkalien ist es leicht löslich und kann bei niederer Temperatur unverändert wieder ausgefällt werden; in Salzlösungen ist es fast ganz unlöslich. Feucht oder mit Wasser erhitzt wird es unlöslich; trocken erhitzt schmilzt es leicht und zersetzt sich dann unter Bildung eines leicht zusammenfallenden, schnell wiederkehrenden Schaumes. Es verbindet sich mit Metallen (206).

Der Haferleim ist dem Weizengliadin sehr ähnlich, besitzt aber einen viel

höheren Schwefelgehalt. Mit Alkohol entwässert, bildet er eine gelblichweisse, erdige, leicht zerreibliche Masse; in Weingeist von 0·933—0·912 spec. Gew. ist er am leichtesten löslich, bleibt beim Eindampfen als spröder, rissiger, durchsichtiger Ueberzug zurück; ist in absolutem Alkohol ganz unlöslich. Er schmilzt schon bei gelindem Erhitzen, löst sich sehr leicht in sehr verdünnten Lösungen von Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt, Essigsäure, Salzsäure; ferner in einer gesättigten Lösung von Weinsäure beim Erwärmen, nur sehr wenig in Oxalsäure (207).

3. Mucedin. Das Mucedin findet sich im Weizen, Roggen und Gerste und ist wahrscheinlich in allen dasselbe. Frisch und wasserhaltig bildet es eine gelblichweisse, beim Umrühren mit einem Glasstab stark seidenglänzende Masse von schleimiger Consistenz; beim Trocknen wird es fest, hellgelb, spröde, durch viele Risse trübe und bröcklich, bildet aber keine zusammenhängenden Platten wie Fibrin und Gliadin. Mit absolutem Alkohol und über conc. Schwefelsäure getrocknet, bildet es weisse, nur wenig zähe und feste Stücke. In Wasser ist es nur wenig löslich, giebt beim Erwärmen oder Umrühren damit eine trübe, schleimige Flüssigkeit, aus der es sich in der Ruhe unter Klärung unverändert wieder absetzt; beim Kochen wird es aber allmählich zersetzt und grösstentheils unlöslich. In Weingeist von 60—70% Tr. löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und reichlich, in der Hitze noch mehr; aus der kalten Lösung wird es durch 90—95% Alkohol als bröckliche, gelblichweisse Masse gefällt. Im Uebrigen verhält es sich dem Gliadin sehr ähnlich. Mit Schwefelsäure gekocht giebt es Glutaminsäure (25%), Tyrosin, Leucin, etwas Leucinimid ($C_6H_{11}NO$) und unkrystallisirbare Substanzen (208).

3. Pflanzencaseïne.

Mit diesem Namen hat RITTHAUSEN (209) eine Anzahl Eiweisskörper bezeichnet, welche ähnlich dem Milchcaseïn in sehr verdünnten Alkalien leicht löslich und aus dieser Lösung durch Neutralisation mit verdünnten Säuren unverändert fällbar sind. Er unterschied nach seinen Versuchen zwischen Glutencaseïn, Conglutin und Legumin (von LIEBIG zuerst als Pflanzencaseïn bezeichnet) und fand, dass dieselben je nach ihrem Ursprunge gewisse Verschiedenheiten im Verhalten und Zusammensetzung zeigten, ein Umstand, der darauf hinzudeuten schien, dass die genannten drei Körper als Repräsentanten ganzer Gruppen einander sehr ähnliche Eiweisskörper zu betrachen sind. Als man dann gefunden hatte, dass sich gewisse in Wasser unlösliche thierische Eiweisskörper in concentrirten neutralen Salzlösungen leicht auflösen und aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt werden, untersuchte TH. WEYL (210) einige pflanzliche Eiweisskörper und fand, dass sich dieselben ähnlich verhalten. Er unterschied zwischen Pflanzenvitellin, welches auch in gesättigter Kochsalzlösung löslich ist und Pflanzenmyosin, welches aus seiner Lösung in 10% NaCl durch Sättigung desselben mit festem NaCl gefällt wird. In Berührung mit Wasser oder in verdünnten Alkalien gelöst, gehen dieselben allmählich in Albuminate (Caseïne) über, wobei sie ihre Löslichkeit in Salzlösungen einbüssen. Die von RITTHAUSEN in den Samen der Getreidearten und anderer Pflanzen gefundenen Pflanzencaseïne sind nach WEYL nicht unmittelbar in diesen enthalten, sondern aus den ursprünglich vorhandenen Globulinen während der Extraction mit Kaliwasser erst entstanden. Diese Ansicht ist indessen, wie gleich hier bemerkt werden möge, durchaus nicht überall zutreffend; denn wenn auch einerseits nicht geleugnet werden kann, dass unter den angeführten Bedingungen die

Globuline häufig Veränderungen erleiden, in Folge welcher sie in Salzlösungen unlöslich werden, so ist doch andererseits durch neuere Untersuchungen ausser Zweifel gestellt, dass bei genügender Vorsicht derartige Veränderungen vermieden werden können; so hat z. B. GRÜBLER das nach RITTHAUSEN mit Kaliwasser extrahirte Kürbiseiweiss mit Leichtigkeit in Salmiaklösung auflösen und daraus krystallisirt erhalten können (s. u.). Anstatt des Kaliwassers kann man zur Extraction der Eiweissstoffe auch sehr verdünnte Salzsäure anwenden (RITTHAUSEN 211).

Nach Bekanntwerden der WEYL'schen Untersuchungen prüfte sodann RITTHAUSEN das früher von ihm dargestellte Conglutin und Legumin auf das Verhalten gegen Salzlösung und fand, dass ersteres sich leicht in 5§ NaCl-Lösung löst und durch Wasser grösstentheils wieder gefällt wird, mithin als Globulin zu betrachten ist, dass dagegen das Legumin (wenigstens nach Behandlung mit Kaliwasser) in der Salzlösung unlöslich ist; gleichzeitig ergab sich, dass die früher dargestellten Präparate nicht ganz rein waren, d. h. entweder etwas salzunlösliche Substanz enthielten (Legumin) oder an Salzlösung etwas lösliche Substanz abgaben (Conglutin). Die Reindarstellung vieler pflanzlicher Eiweissstoffe wird überhaupt ungemein durch den Umstand erschwert, dass anscheinend mehrere Eiweisskörper nebeneinander in den Samen vorkommen; als wirklich rein kann man eigentlich nur die krystallisirten Eiweisskörper ansehen.

Da das Conglutin als Globulin betrachtet werden muss, bleiben als »Caseïne« nur Glutencaseïn und Legumin übrig; ob dieselben aber dem Milchcaseïn oder dem Albuminat entsprechen, ist noch nicht endgültig entschieden, doch scheint der Umstand, dass sie Phosphorsäure sehr fest gebunden enthalten, für erstere Ansicht zu sprechen. Nach DUMAS und CAHOURS (212) werden dieselben durch Lab ähnlich wie Caseïn gefällt.

1. Glutencaseïn. Das Glutencaseïn aus Weizenkleber bildet frisch gefällt grauweisse, käsig-schleimige Flocken, welche beim Trocknen eine bräunlichgelbe, hornartige, zähe Masse geben; mit absolutem Alkohol entwässert, werden sie zu graulichweissen, lockeren, erdigen Flocken und Flöckchen. In kaltem und heissem Wasser ist es unlöslich, wird beim Kochen damit coagulirt; in verdünntem heissem Alkohol löst es sich etwas, während der grösste Theil coagulirt wird. In Essigsäure ist es wenig löslich, quillt aber darin zu einer steifen, durchsichtigen Gallerte; in essigsäurehaltigem Weingeist ist es etwas löslicher. Sehr leicht löst es sich in 0·1§ Kalilauge, nicht vollständig in Ammoniak; aus der alkalischen Lösung wird es durch Metallsalze (z. B. Kupfervitriol) in Verbindung mit Metallen gefällt. In verdünnten Säuren ist es nur schwer löslich, leicht dagegen, wenn es noch mit den übrigen Kleberbestandtheilen gemischt ist. Mit Schwefelsäure gekocht, liefert es ausser unkrystallisirbaren Substanzen noch Glutaminsäure (5·3§), Asparaginsäure (0·33§), Leucin, Tyrosin und etwas Leucinimid (213).

Das Glutencaseïn aus Roggen (214) und das aus Gerste (215) verhält sich dem aus Weizen ganz ähnlich, sodass man alle drei als identisch ansehen kann; das aus Speltkleber (216) besitzt dagegen eine sehr abweichende Zusammensetzung. Aus Buchweizen (217) erhält man ein Glutencaseïn, welches sich durch seinen hohen Schwefelgehalt auszeichnet; die schleimige Beschaffenheit seiner alkalischen Lösungen rührt vielleicht von einer Verunreinigung durch Gummi her. Dasselbe enthält Phosphorsäure sehr fest gebunden; aus der mit kochender Salzsäure hergestellten Lösung kann durch Magnesia nur ein kleiner Theil der Phosphorsäure niedergeschlagen werden, und nur durch sehr langes

Kochen mit Salzsäure gelingt es, den grössten Theil der Phosphorsäure für Magnesia fällbar zu machen (RITTHAUSEN 218).

2. Legumin. Das Legumin bildet die Hauptmenge der Eiweisskörper in den Samen von Hafer, Erbsen, Lupinen, Wicken, Saubohnen und Bohnen. Werden dieselben (am besten geschält, da die Schalen häufig Gerbsäure enthalten) mit kaltem Wasser*) ausgezogen, so fällt Essigsäure aus der Lösung einen feinflockigen, grauweissen sehr voluminösen Niederschlag, der sich allmählich etwas zusammensetzt. Mit Alkohol entwässert, bildet er eine etwas graulichweisse, leicht zerreibliche, erdige Masse. Dieselbe ist aber meist noch nicht rein, sondern enthält etwas Conglutin, von welchem das Legumin durch Behandlung mit 5 $\%$ NaCl-Lösung befreit werden kann (219). Das Legumin ist in kaltem Wasser unlöslich, wird beim Kochen damit coagulirt; in sehr verdünnten Alkalien löst es sich leicht und ohne Zersetzung auf, wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. In verdünnter Essigsäure löst es sich etwas auf, ebenso in sehr verdünnter Salzsäure. In basisch phosphorsaurem Kali ist es nur trübe löslich, in Kochsalzlösungen gar nicht; werden aber die Samen der genannten Pflanzen mit 5 $\%$ NaCl-Lösung ausgezogen, so löst sich das Legumin auch auf. RITTHAUSEN ist daher der Ansicht, dass das genuine Legumin salzlöslich sei und erst durch Behandlung mit Kaliwasser unlöslich werde; allein da die Samen infolge ihres Gehaltes an basisch-phosphorsaurem Kali und freiem Kali das Legumin schon an reines Wasser abgeben, so wird wohl auch bei der Extraction mit Kochsalzlösung nicht das Kochsalz, sondern das phosphorsaure Kali das wirkliche Lösungsmittel für das Legumin sein, mit dessen Entfernung letzteres natürlich »salzunlöslich« wird. Beim Erhitzen schmilzt trockenes Legumin erst bei höherer Temperatur als die in Weingeist löslichen Kleberstoffe; es hinterlässt beim Verbrennen eine stark phosphorsäurehaltige Asche. Es reagirt stark sauer; seine alkalischen Lösungen werden durch Metallsalze gefällt. Mit Schwefelsäure gekocht, liefert es neben anderen Produkten 1·5 $\%$ Glutaminsäure und 3·5 $\%$ Asparaginsäure (220). — Ob die Legumine aus den genannten verschiedenen Pflanzen identisch oder verschieden sind, ist noch nicht endgültig entschieden; für letztere Möglichkeit sprechen gewisse beobachtete Verschiedenheiten im Verhalten und in der Zusammensetzung.

4. Pflanzenglobuline.

Die pflanzlichen Globuline entsprechen ganz den thierischen; sie sind jedoch z. Th. in reinem Wasser etwas löslich, werden aus dieser Lösung durch wenig Kochsalz gefällt und lösen sich wiederum in concentrirteren (5–20 $\%$) NaCl-Lösungen, aus welchen sie durch Verdünnung mit Wasser grösstentheils wieder niedergeschlagen werden. Einige derselben, wenn nicht alle, sind ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit. Bereits oben wurde angeführt, dass die Krystalloïde der Pflanzensamen hauptsächlich aus Eiweiss bestehen, höchst wahrscheinlich in Verbindung mit Basen oder Salzen. Solche Krystalloïde kann man auf mehrfache Weise auch künstlich erzeugen; MASCHKE (221) löste die Proteïnkörner der Paranüsse in wenig Wasser und dampfte vorsichtig ein, wobei sich dann Krystalloide ausschieden; SCHMIEDEBERG (222) digerirte amorphes Paranusseiweiss mit Magnesia und dampfte das Filtrat vorsichtig ein, wobei sich magnesiumhaltige Krystalloide ausschieden; DRECHSEL (223) brachte die nach SCHMIEDEBERG dargestellte Lösung in den Dialysator und setzte diesen in absoluten Alkohol,

*) Diese Auszüge reagiren theils neutral, theils sauer und enthalten nur in ersterem Falle grössere Mengen Legumin; in letzterem ist es zweckmässiger, die Extraction mit Kaliwasser zu bewerkstelligen.

worauf schnelle Krystallisation eintrat oder er löste durch Wasser gefälltes Eiweiss in möglichst wenig conc. Salzlösung (NaCl, AmCl), erwärmte auf 30—35° und versetzte mit soviel Wasser von derselben Temperatur, dass nach einigen Augenblicken eine Trübung entstand, worauf sich bei möglichst langsamem Erkalten der Lösung sehr schön ausgebildete Krystalloide ausschieden. Diese letzte Methode hat bisher die besten Resultate ergeben und scheint, nach den Versuchen von GRÜBLER und von RITTHAUSEN einer allgemeineren Anwendung fähig zu sein. Immerhin aber ist es nicht ganz leicht, schön ausgebildete Krystalloide darzustellen; häufig sind dieselben nur gleichmässig ausgebildete Körnchen oder Scheibchen ohne scharfe Ecken und Kanten. Aus nicht zu conc. Lösungen abgeschieden sind sie mikroskopisch klein, aber ziemlich hart und fest, aus conc. kann man stecknadelkopfgrosse Individuen erhalten, aber diese besitzen eine butterähnliche Consistenz, sodass sie beim Abkratzen von den Gefässwänden zerstört werden. Die physikalischen Eigenschaften der Krystalloide sind zuletzt von SCHIMPER (224) eingehend untersucht worden.

1. Conglutin. Conglutin oder demselhen sehr ähnliche Eiweisskörper finden sich in süssen und bitteren Mandeln (225), gelben und blauen Lupinen, Pfirsichkernen (226), Haselnüssen, Wallnüssen, Rettigsamen (227). Zu ihrer Darstellung zieht man die geschälten und entfetteten Samen mit Kaliwasser aus, fällt durch verdünnte Essigsäure, löst den Niederschlag in 5§ NaCl-Lösung und fällt die geklärte Lösung durch 4—5 Vol. Wasser. Frisch gefällt bildet das Conglutin dichtere und klebrigere Flocken als das Legumin, welche mit absolutem Alkohol entwässert, eine krümliche, bröcklige, fast körnige Masse geben. In kaltem Wasser ist es ein wenig löslich, wird beim Kochen damit coagulirt; in 5§ NaCl-Lösung ist es leicht und vollständig löslich, und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von 4—5 Vol. Wasser grösstentheils (bis auf 10—20§, welche in Lösung bleiben) gefällt, nicht aber durch Sättigung derselben mit Kochsalz. In Kaliwasser ist es leicht und ohne Zersetzung löslich; durch verdünnte Säuren wird es aus dieser Lösung vollständiger gefällt, als durch Wasser aus der Salzlösung. In verdünnter Salz- oder Essigsäure ist es auch erheblich löslich. Mit Schwefelsäure gekocht, liefert es neben anderen Produkten Glutaminsäure (4—5§) und Asparaginsäure (2§) (228). Trocken erhitzt, schmilzt es bei erheblich niedrigerer Temperatur, als andere Eiweisskörper und bildet dann eine flüssige, sich unter starkem Schäumen zersetzende Masse. — Vorstehende Angaben beziehen sich hauptsächlich auf das Conglutin der Lupinen, mit welchem dasjenige aus Erdnüssen *(Arachis hypogaea)* (229) identisch zu sein scheint; Conglutin aus Pfirsichkernen bildet ein weisses, körniges, dichtes, glanzloses Pulver, wahrscheinlich identisch mit demjenigen aus Mandeln und Haselnüssen. Krystallisirt wurde das Conglutin noch nicht erhalten.

2. Kürbisglobulin. Zur Darstellung des krystallisirten Globulins der Kürbissamen verfährt man nach GRÜBLER (230) auf folgende Weise. Das nach MASCHKE aus den Samen gewonnene und dann völlig entfettete Krystalloïdmehl (ein staubfeines, weisses Pulver) wird mit 10§ NaCl-Lösung (nach WEYL) extrahirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirt und mit NaCl gesättigt; der geringe flockige Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter ausgewaschen. Dann wird derselbe in möglichst wenig 20§ NaCl-Lösung gelöst, nach einigem Stehen filtrirt und das Filtrat mit soviel Wasser versetzt, dass eine milchige Fällung entsteht, welche beim Erwärmen auf 30° wieder verschwindet. Nun-

mehr wird soviel Wasser von 30° zugesetzt, bis eine geringe Trübung entsteht; diese wird durch Erwärmen auf 40° wieder gelöst, und hierauf lässt man die Flüssigkeit möglichst langsam (in einem grossen Topf mit Wasser von 40°) erkalten. Dabei scheidet sich das Eiweiss zum grössten Theile aus und zwar in gut ausgebildeten, mikroskopischen Krystallen, welche auf einem Saugfilter gesammelt mit Wasser, Weingeist, absolutem Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich im trocknen Luftstrom getrocknet werden. Die Krystalle sind nach SCHIMPER reguläre Octaeder, z. Th. mit Würfelflächen; sie sind völlig isotrop, imbibitions- und quellungsfähig, lagern leicht Jod und Farbstoffe ein. In Wasser sind sie nicht löslich, leicht und vollständig aber in neutralen Salzlösungen und in verdünnten Alkalien; sie zeigen dasselbe Verhalten und dieselben Formen wie die natürlichen Krystalloïde der Kürbissamen. Ihre Lösung in Chlornatrium coagulirt bei um so niedrigerer Temperatur, je verdünnter die Salzlösung ist; z. B. trübt sich eine Lösung des Eiweisses in einer Lösung von 1 Thl. NaCl in 3 Thl. Wasser bei 95°, in einer solchen von 1 Thl. NaCl in 12 Thl. Wasser bei 78°. Dieselben Krystalle mit denselben Eigenschaften erhält man auch, wenn man das amorphe Eiweiss anfänglich nicht nach der Methode von WEYL, sondern nach der von RITTHAUSEN (mit Kaliwasser) aus den Samen extrahirt und dann wie angegeben mit NaCl behandelt. Lässt man das amorphe Eiweiss längere Zeit unter Wasser stehen, so wird es theilweise salzunlöslich; noch schneller bewirkt diese Umwandlung CO_2-haltiges Wasser. Ganz ähnliche Krystalle werden auf die angegebene Weise aus Lösungen des amorphen Eiweisses in $NaOCOCH_3$, $NaONO_2$, Na_2HPO_4, KBr, KJ, NH_4Cl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, K_4FeCy_6 erhalten; alle diese Krystalle enthalten geringe Mengen der Salze, aus deren Lösungen sie sich ausgeschieden haben, ausserdem Spuren von phosphorsaurem Kalk, Kupfer und Eisen. Die Krystalle aus Salmiaklösung hinterliessen nur 0.09% Asche (CuO mit Spuren Eisen und Phosphorsäure), enthielten aber ausserdem Salmiak. Durch Digeriren des amorphen Eiweisses mit Magnesia oder Kalkhydrat bei 40° erhält man Lösungen, welche beim Erkalten krystallinische Magnesia- oder Kalkverbindungen des Eiweisses absetzen. Verdünntes Kalkwasser wird durch das Eiweiss völlig neutralisirt. Auch in Kupfervitriollösung ist das Eiweiss klar löslich; die Lösung wird durch NaCl gefällt. — BARBIERI (231) hat dieses Eiweiss im amorphen Zustande ebenfalls untersucht und gefunden, dass es sowohl nach der Methode von WEYL, als nach der von RITTHAUSEN mit denselben Eigenschaften erhalten wird.

3. Hanf- und Ricinusglobulin. Aus den Presskuchen von Hanf-, Ricinus- und Sesamsamen hat RITTHAUSEN (232) auf die angegebene Art und Weise ebenfalls regulär krystallisirende Globuline dargestellt, welche mit einander identisch zu sein scheinen. Dieselben unterscheiden sich im Aeusseren nicht von dem Kürbisglobulin, wohl aber insofern, als sie in reinem Wasser sich leicht lösen, und ebenso in conc. Glycerin.

Nach H. VINES (233) ist das Eiweiss aus den Samen von *Ricinus communis* ein Vitellin, da es auch in gesättigter Chlornatriumlösung löslich ist. Die in den Samen vorhandenen Krystalloïde lösen sich aber nicht unmittelbar in gesättigter NaCl-Lösung, sondern erst nach Behandlung mit absolutem Alkohol.

4. Paranussglobulin. Die Paranüsse (Früchte von *Bertholletia excelsa*) sind reich an Krystalloïden. Nach MASCHKE's Verfahren isolirt lösen sich dieselben in Wasser von 30—35° auf und aus der klaren filtrirten Lösung wird durch Kohlensäure das Eiweiss amorph gefällt. Durch Digestion mit überschüssiger

Magnesia und Wasser bei 30—35° löst sich dasselbe auf, und beim Eindunsten der warm filtrirten Lösung scheidet sich eine Magnesiaverbindung in mohnkorngrossen, glitzernden, schön ausgebildeten Krystallen ab, welche nunmehr in Wasser nicht oder nur spurenweise löslich sind (SCHMIEDEBERG 234). Leichter erhält man diese Krystalle, wenn man die ursprüngliche Lösung in einen Dialysator bringt und diesen in absoluten Alkohol setzt; die so gewonnenen Krystalle sind kleiner, enthalten weniger Krystallwasser als die erst erwähnten, aber im trocknen Zustande ebensoviel Magnesia (DRECHSEL 235). Wird die noch warme Lösung der Magnesiaverbindung mit wenig Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung versetzt, so scheidet sich beim Erkalten die Baryum- oder Calciumverbindung in äusserst feinen Krystallen ab; im Ueberschuss der genannten Chloride verschwindet diese Fällung (SCHMIEDEBERG). Der durch Kohlensäure (s. o.) erhaltene Niederschlag zeigt unter dem Mikroskope Scheibchen, die aber keine deutliche Krystallform erkennen lassen (SACHSSE 236); er löst sich leicht in neutralen Salzlösungen und kann daraus auf die bereits beschriebene Art und Weise in sehr schön ausgebildeten hexagonalen, schwach anisotropen Täfelchen krystallisirt erhalten werden. Mit Weingeist, absolutem Alkohol und Aether gewaschen und dann im trocknen Luftstrome getrocknet, stellen dieselben ein feines, weisses, im Sonnenlichte schimmerndes Pulver dar, welches sich in NaCl- oder NH_4Cl-Lösung selbst nach mehrjährigem Aufbewahren leicht und klar auflöst; die Lösung zeigt höchstens eine ganz schwache Opalescenz (DRECHSEL). Durch Stehen unter Wasser wird der amorphe Niederschlag allmählich unlöslich in Salzlösungen. In schwefelsaurer Magnesia gelöst wird er durch Sättigung der Lösung mit diesem Salze nicht wieder gefällt (DRECHSEL); ebensowenig wird die Lösung der ursprünglichen Krystalloïde in 10§ NaCl-Lösung durch Sättigung mit diesem Salze gefällt; die möglichst eiweissreiche, 10§ NaCl enthaltende Lösung coagulirt bei 75° (WEYL 237). Analysen sind von RITTHAUSEN (238) und SACHSSE ausgeführt worden. —

An dieser Stelle mag noch bemerkt werden, dass auch in den Samen anderer als der bisher aufgeführten Pflanzen (z. B. *Paconia officinalis*, *Helianthus annuus*, etc. etc.) dem »Vitellin« und »Myosin« ähnliche Eiweisskörper nachgewiesen worden sind. Da indessen genauere Untersuchungen über dieselben noch nicht vorliegen, so können dieselben vorläufig übergangen werden. Nach VINES (239) ist in *Lupinus varius* ein der Hemialbumose ähnliches Eiweiss enthalten, und SCHULZE und BARBIERI (240) konnten öfters in Pflanzensäften und -extracten, besonders aus Keimpflanzen, Pepton in geringer Menge nachweisen.

Mykoproteïn.

Mit diesem Namen bezeichnen NENCKI und SCHAFFER (241) die in den Fäulnissbakterien enthaltene Eiweisssubstanz. Zur Darstellung derselben werden die (in faulender Gelatinelösung gezüchteten) Bakterien zunächst in Wasser vertheilt mit etwas Essigsäure gefällt, mit Wasser gewaschen bis sie aufquellen, auf Fliesspapier dann bei 110° getrocknet, gepulvert und mit Alkohol und Aether erschöpft. Dann digerirt man dieselben mit 50 Thl. 0·5§ Kalilauge einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sie sich fast ganz lösen, filtrirt, säuert mit verdünnter Salzsäure an und fällt durch Sättigung der Lösung mit NaCl das Eiweiss aus; es wird auf dem Filter mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen bis neutral, dann schnell mit Wasser decantirt und bei 110° getrocknet. Das so erhaltene Mykoproteïn enthält noch 4—8§ Asche, ist durch das Trocknen bei der angegebenen Temperatur in Wasser z. Th. unlöslich geworden. Frisch durch NaCl gefällt ist es in Wasser, Säuren und Alkalien leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt

schwach sauer. In den Lösungen neutraler Salze ist es unlöslich, wird durch Eintragen derselben aus sauren, nicht aber aus den alkalischen Lösungen in weissen amorphen Flocken gefällt. Ferner wird es gefällt durch Ferrocyankalium, Tannin, Pikrinsäure, $HgCl_2$; Salpetersäure trübt nur schwach und giebt die Xanthoproteïnreaction nicht damit; MILLON's Reagens färbt roth; Kupfervitriol und Natronlauge geben eine violette Färbung; Alkohol fällt die wässrige Lösung nicht. Für die Lösung in 0,5 % Kalilauge ist $[\alpha] = -79°$. Durch Einwirkung von Säuren scheint es in Pepton verwandelt zu werden. Es ist schwefelfrei. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es Indol, Skatol, Phenol, Blausäure, Valeriansäure, Leucin, Ammoniak und Amylamin (SCHAFFER 242).

Anthraxproteïn nennt NENCKI (243) das in den Milzbrandbacillen enthaltene Eiweiss; dasselbe ist in Wasser, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in verdünnten Alkalien löslich, und enthält keinen Schwefel.

Nachtrag (zu pag. 568).

Während des Druckes der vorstehenden Abhandlung ist noch eine wichtige Arbeit von HAMMARSTEN über Mucin und mucinähnliche Substanzen (PFLÜGER's Archiv 36, pag. 373) erschienen, deren hauptsächlichste Resultate hier noch kurz erwähnt werden sollen. HAMMARSTEN unterscheidet Mantel- und Fussmucin (von *Helix pomatia)*, welche beide wahrscheinlich erst aus einer mucinogenen Substanz hervorgehen. Beide sind in Wasser unlösliche, graulichweisse Pulver, welche sich in sehr verdünnter Kalilauge (0·01 %) zu fadenziehenden Flüssigkeiten lösen; diese werden beim Stehen allmählich dünnflüssig und geben dann mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr. Frische, filtrirte Lösungen geben mit Essigsäure oder Salzsäure im Ueberschusse unlösliche, flockige Niederschläge, werden auch durch Salpetersäure, $HgCl_2$, Alaun, Bleizucker oder Bleiessig gefällt, nicht durch Ferrocyankalium und Essigsäure. Beide geben die Xanthoproteïn-, Biuret- und MILLON'sche Reaction, auch mit conc. Schwefelsäure und Eisessig eine rothviolette Lösung; nach Zusatz von etwas gesättigter NaCl-Lösung wird das Fussmucin durch Essigsäure noch gefällt, das Mantelmucin aber nicht. Mit verdünnten Säuren lange Zeit gekocht, geben beide Mucine etwas reducirende Substanz, durch Einwirkung von Alkalien Pepton und thierisches Gummi. Letzteres ist aber nicht als Verunreinigung, sondern in chemischer Verbindung mit dem Eiweiss (wie jetzt auch LANDWEHR annimmt [Zeitschr. physiol. Ch. 9, pag. 366]) im Mucin vorhanden, denn künstliche Gemenge von Globulin und thierischem Gummi verhalten sich ganz anders als typische Mucinlösungen. Beide Mucine sind schwefelhaltig. — In der Eiweissdrüse von *Helix pomatia* hat HAMMARSTEN ferner ein Glykoproteïd gefunden, welches in Wasser nicht, in Alkalien leicht löslich ist; es wird gefällt durch Essigsäure (im Ueberschusse unlöslich), Salzsäure oder Salpetersäure (im Ueberschusse leicht löslich), Kaliumquecksilberjodid, $HgCl_2$, Tannin giebt die Xanthoproteïn-, Biuret- und MILLON'sche Reaction; wird nicht gefällt durch Ferrocyankalium und Essigsäure. Mit verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit gekocht giebt es einen reducirenden Körper; durch Speichel wird es nicht verändert; durch Alkalien wird es unter Bildung von Albuminat und einem linksdrehenden, mit Jod sich nicht färbenden Kohlehydrat, Sinistrin, $2C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$, gespalten. In der Leber der Schnecke ist noch ein Nucleoalbumin enthalten, dessen salzsaure Lösung durch Ferrocyankalium und Essigsäure gefällt wird und bei der Verdauung durch Pepsin einen Niederschlag von Nucleïn giebt. Mit verdünnten Säuren gekocht liefert es ebenso wie das Glykoproteïd eine reducirende Substanz.

Analysen von Eiweisskörpern.

Substanz	C	H	N	S	O	P	Asche	Bemerkungen	Autor
Oxyprotsulfonsäure	51·21	6·89	14·59	1·77	25·54	—		aus Eier- oder Serumalbumin.	MALY.
Eieralbumin	52·25	6·90	15·25	1·93	23·67	—		„ Hühnereiern, nach STARKE.	HAMMARSTEN.
Serumalbumin	52·25	6·65	15·88	2·27	22·95	—		„ Pleuraexsudat, nach STARKE.	Ders.
„ „	53·05	6·85	16·04	1·80	22·26	—		„ Pferdeblutserum, nach STARKE.	Ders.
Paraglobulin	52·71	7·01	15·85	1·11	23·32	—	(0·1—0·5 %)	„ Pferdeblutserum; Mittel.	Ders.
Fibrinogen	52·93	6·90	16·66	1·25	22·26	—	(0·4—8·8 %)	„ Pferdeblusplasma; Mittel.	Ders.
Lösl. Spaltungsprodukt	52·84	6·92	16·25	1·03	22·96	—	(0·4—1·3 %)	aus Fibrinogenlösung durch 10' langes	Ders.
Unlösl. Spaltungsprodukt	52·46	6·84	16·93	1·24	22·53	—	(0·3—0·6 %)	Erhitzen auf 58—60° erhalten; Mittel.	Ders.
Fibringlobulin	52·70	6·98	16·07	—	—	—		Globulin, aus Fibrinogen neb. Fibrin entsteh.	Ders.
Fibrin	52·68	6·83	16·91	1·10	22·48	—	(0·3—0·8 %)	aus Pferdeblut; Mittel.	Ders.
„	52·51	6·98	17·34	—	—	—	(0·7—0·1 %)	„ Ochsenblut; Mittel, N nach DUMAS.	MALY.
Amyloid	53·6	7·0	15·0	24·4		—			FRIEDREICH u. KEKULE.
„	—	—	15·56	—	—	—			C. SCHMIDT.
„	—	—	15·53	1·3	—	—		mit Magensaft gereinigt.	KÜHNE u. RUDNEFF.
Syntonin	54·06	7·28	16·05	1·11	21·50	—		aus Muskelfleisch.	(KÜHNE, Lehrbuch.)
Albuminat	53·51	7·03	15·61	1·83	22·02	—		mit Essigsäure gefällt, bei 130° getrocknet.	LIEBERKÜHN.
Kupferalbuminate	52·50	7·00	15·32	1·23	22·60	—	1·35 Cu	aus Hühnereiweiss.	HARNACK.
	51·43	6·84	15·34	1·25	22·50	—	2·64 Cu		
Hemialbumose	52·3	6·8	17·6	1·23	—	—	(0·7—1·0)	Mittel.	HERTH.
Protalbumose	50·61	6·75	17·19	1·14	24·31	—	(0·2—2·6)	Mittel aus A, B u. C } aus Fibrin durch	KÜHNE u. CHITTENDEN.
Deuteroalbumose	50·65	6·83	17·17	0·97	24·38	—	(0·7—1·8)	„ „ F u. G } Pepsin dargestellt.	
Heteroalbumose	50·74	6·72	17·14	1·16	24·24	—	(0·9)		
Dysalbumose	50·88	6·89	17·08	1·23	23·92	—	(1·27)		
Propepton	50·60	6·77	16·90	—	—	—		aus Fibrin durch Pankreasverdauung.	J. G. OTTO.
Pepton	51·40	6·95	17·13	—	—	—		„ Fibrin; Mittel.	MALY.
„	51·43	7·05	16·66	—	—	—		„ „ „	HENNINGER.
Hemiprotein	52·66	7·01	14·22	—	—	—		Minim. von C u. N } aus Eieralbumin	SCHÜTZENBERGER.
„ „	54·83	7·25	15·08	—	—	—		Maxim. von C u. N } durch Schwefelsäure.	Ders.
Antialbumid	53·79	7·08	14·55	—	—	—	(0·49)	Mittel; aus Eieralbumin } durch verd.	KÜHNE.
„ „	54·51	7·27	14·31	1·32	—	—	(0·79)	„ aus Serumalbumin } Schwefelsäure.	Ders.
Oxyhämoglobin	53·85	7·32	16·17	0·39	21·84	—	0·43 Fe	vom Hund; Mittel.	HOPPE-SEYLER.
„	54·12	7·36	16·78	0·58	20·68	—	0·48 Fe	„ Meerschweinchen; Mittel.	Ders.
„	54·09	7·39	16·09	0·40	21·44	—	0·59 Fe	„ Eichhörnchen; Mittel.	Ders.
„	54·40	7·20	17·61	0·65	19·67	—	0·47 Fe	„ Pferd; Mittel.	BÜCHELER.
„	51·15	6·76	17·94	0·39	23·425	—	0·335 Fe	„ Pferd; Mittel.	ZINOFFSKY.
„	54·17	7·38	16·23	0·66	21·36	—	0·43 Fe	„ Schwein; Mittel.	OTTO.
Methämoglobin	53·99	7·13	16·19	0·66	21·58	—	0·45 Fe	vom Schwein; Mittel.	OTTO.

Analysen von Eiweisskörpern.

Substanz	C	H	N	S	O	P	Asche	Bemerkungen	Autor
Caseïn	52·96	7·05	15·65	0·716	22·78	0·847		von Kuhmilch; Mittel.	HAMMARSTEN.
„	53·62	7·42	14·20	—	—	—		„ „ „	MAKRIS.
„	52·35	7·27	14·65	—	—	—		„ Frauenmilch.	Ders.
Molkeneiweiss	50·37	7·04	13·38	—	—	—		„ CaO-haltigen Caseïnlösungen d. Lab.	KÖSTER.
	50·21	6·80	13·11	—	—	—		„ CaO-freien Caseïnlösungen d. Lab.	Ders.
Nucleoalbumin	52·37	6·81	14·33	1·06	—	0·42	(1·99—2·02)	aus der Leber von *Helix pomatia*	HAMMARSTEN.
Glykoproteïd	46·99	6·78	6·08	0·62	—	0·47	(0·91—1·03)	„ „ Eiweissdrüse von *H. pomatia;* Mittel.	Ders.
Mucin	50·34	6·84	13·47	1·79	—	—	(0·2—0·4)	Mantelmucin aus *Helix pomatia*; Mittel.	Ders.
„	50·45	6·79	13·66	1·60	—	—	(1·0)	aus d. Fusse von „ „ „	Ders.
„	52·20	7·18	11·87	—	—	—		von Submaxillardrüsen; Mittel.	OBOLENSKY.
„	51·33	6·63	14·13	1·04	26·86	—	(1·5—2·1 §)	vom menschlich. Nabelstrang; Mittel.	HAMMARSTEN.
„	53·09	7·6	13·8	1·1	—	—		von Galle.	LANDWEHR.
„	52·90	7·16	9·24	1·32	29·38	—	(0·62)	„ Froscheierhüllen; Mittel.	GIACOSA.
Metalbumin	49·74	6·93	10·28	1·25	31·80	—	(1·1—1·4)	„ Ovarialcystenflüssigkeit; Mittel.	HAMMARSTEN.
Chondrin	47·74	6·76	13·87	0·60	31·03	—			v. MERING.
„	50·16	6·58	14·18	—	—	—			SCHÜTZENBERGER u. BOURGEOIS.
Keratin	49·78	6·64	16·43	4·25	22·90	—		aus der Schalenhaut des Hühnereies.	LINDWALL.
„	—	—	—	2·93	—	—	(1·6)	„ Gehirn, Neurokeratin.	KÜHNE.
„	50·65	6·36	17·14	5·00	—	—		menschliche Haare.	v. LAAR.
„	51·56	7·22	—	4·44	—	—		„ rothe Haare.	HORBACZEWSKI.
„	50·86	6·94	—	3·0—3·6	—	—		Horn; Mittel.	Ders.
„	52·4	7·2	17·9	—	—	—		Federspule.	SCHERER.
„	54·89	6·56	16·77	2·22	—	—		Schildpatt.	MULDER.
Elastin	54·32	6·99	16·75	—	(21·94)	—	(0·51)	aus Nackenband vom Ochsen; Mittel.	HORBACZEWSKI.
Hemielastin	54·22	7·02	16·84	—	(21·92)	—	(0·48)		Ders.
Elastinpepton	53·57	8·08	16·20	—	(22·15)	—		Mittel.	Ders.
Fibroïn	48·23	6·27	18·31	—	(27·19)	—		„	CRAMER.
Sericin	44·32	6·18	18·30	—	(30·20)	—		„	Ders.
Collagen	50·75	6·47	17·86	—	24·92	—	(0·6—0·7)	Mittel; aus Leim bei 130° erhalten.	HOFMEISTER.
Glutin (Leim)	49·31	6·55	18·37	—	25·77	—		aus Hirschhorn.	MULDER.
„ „	50·0	6·5	17·5	—	26·0	—		„ Knochen.	FRÉMY.
Kupfersemiglutin	47·06	6·11	17·12	—	—	—	4·65 Cu		HOFMEISTER.
Kupferhemicollin	47·16	5·81	16·33	—	25·51	—	5·19 Cu	Mittel.	Ders.
Substanz aus Haut	54·49	6·83	14·40	—	24·28	—		„	(K. B. HOFMANN, Zoochemie.)
Spongin	46·5	6·3	16·2	0·5	27·5	1·9	1·1		CROOCKEWITT.
„	48·75	6·35	16·40	—	—	—	—		POSSELT.
Conchiolin	50·7	6·5	16·3	—	—	—	—		SCHLOSSBERGER.

Analysen von Eiweisskörpern.

Substanz	C	H	N	S	O	P	Asche	Bemerkungen	Autor
Conchiolin	50·92	6·88	17·86	(0·31)	24·34	—	(0·36)	aus Eierschalen v. *Murex* u. *Buccinum*; Mittel.	KRUKENBERG.
Cornein	48·96	5·90	16·81	—	28·33	—	(0·2—0·4 §)	„ Gorgoniden und Antipathiden; Mittel.	Ders.
Spirographin . . .	46·12	9·11	9·08	7·1—7·9	—	—	(11·5)	„ Spirographisscheiden.	Ders.
Pflanzenalbumin . .	52·63	7·46	17·24	0·76	21·91	—		coagulirt, aus Lupinen; Mittel.	RITTHAUSEN.
„ „ . . .	52·86	7·23	15·75	1·18	22·98	—		„ „ Gerste; Mittel.	Ders.
„ „ . . .	52·94	7·13	17·14	1·04	21·75	—	(2·6—4·6)	„ „ Erbsen; Mittel.	Ders.
„ „ . . .	53·12	7·18	17·60	1·55	20·55	—		„ „ Weizen; Mittel.	Ders.
„ „ . . .	54·33	7·19	16·37	0·89	21·22	—		„ „ Saubohnen; Mittel.	Ders.
Glutenfibrin . . .	54·31	7·18	16·89	1·01	20·61	—		aus Weizen; Mittel.	Ders.
Maisfibrin	54·66	7·45	15·50	0·69	21·70	—		„ Mais; Mittel.	Ders.
Gliadin	52·67	7·10	18·01	0·85	21·37	—	(0·26)	„ Weizen; Mittel.	Ders.
Haferleim	52·59	7·65	17·71	1·66	20·39	—		„ Hafer; Mittel.	Ders.
Mucedin	54·11	6·90	16·63	0·88	21·48	—		„ Weizen; Mittel.	Ders.
„	53·61	6·79	16·84	0·50	22·26	—		„ Roggen; Mittel.	Ders.
Glutencasein . . .	52·94	7·04	17·14	0·96	21·92	—	(0·7—1·1)	„ Weizen; Mittel.	Ders.
„ „	50·98	6·71	17·31	0·90	24·10	—	(1·4—1·5)	„ Spelt; Mittel.	Ders.
„ „	50·16	6·80	17·43	1·51	24·10	(1·2 P_2O_5)	(1·4)	„ Buchweizen; Mittel.	Ders.
Legumin	51·48	7·02	16·77	0·40	24·33	—		a. Erbsen, Wicken, Linsen; Mittel; n. ganz rein.	Ders. (ältere Analyse.)
„	51·36	6·97	17·50	0·59	23·58	—	(0·6—1·0)	aus Lupinen; mit NaCl gereinigt.	Ders.
Conglutin	50·16	7·03	18·67	1·07	23·07	—	(1·03)	„ „ „ „ „	Ders.
„	50·23	6·81	18·24	0·76	23·96	—	(3·0)	„ Wallnüssen; Mittel.	Ders.
„	50·82	6·94	18·60	0·32	23·32	—	(1·1)	„ Pfirsichkernen; Mittel.	Ders.
„	50·97	7·14	18·25	1·25	22·39	—	(0·5)	„ Sesampressrückständen.	Ders.
„	50·97	7·07	18·25	0·98	22·73	—	(2·95)	„ Rettigsamen; Mittel.	Ders.
„	51·23	7·11	18·60	0·60	22·46	—	(1·0)	„ Haselnüssen; Mittel.	Ders.
Kürbisglobulin . .	53·21	7·22	19·22	1·07	19·10	—	0·18	krystallisirt; Asche: 0·07 Na, 0·04 Cl.	GRÜBLER.
„ „ . . .	53·29	6·99	18·99	1·13	19·47	—	0·13 MgO	„ aus $MgSO_4$; Mittel.	Ders.
„ „ . . .	52·66	7·20	18·92	0·96	19·74	—	0·52 (0·45 MgO)	„ MgO-Verbindung.	Ders.
„ „ . . .	51·52	7·01	—	—	—	—	(0·18)	„ Mittel.	RITTHAUSEN.
„ „ . . .	51·31	7·49	18·15	0·55	22·50	—	(1·2)	amorph; Mittel; nach RITTHAUSEN dargestellt.	BARBIERI.
„ „ . . .	51·36	7·58	17·86	0·54	22·66	—	(1·1)	amorph; Mittel; nach WEYL dargestellt.	Ders.
Hanfglobulin . . .	50·98	6·92	18·73	0·82	22·55	—	(0·1)	krystallisirt; Mittel.	RITTHAUSEN.
Ricinusglobulin . .	50·88	6·98	18·57	0·77	22·79	—	(0·06)	„ „	Ders.
Paranussglobulin . .	52·29	7·24	18·09	1·32	21·06	—	(2·0)	amorph; Mittel; mit Kaliwasser extrahirt.	Ders.
„ „ . .	51·00	7·25	18·06	1·36	21·52	0·82 P_2O_5	—	krystallinischer (?) Niederschlag mit CO_2.	R. SACHSSE.
„ „ . .	—	—	—	—	—	—	1·43 MgO	krystallinische MgO-Verbindung.	E. DRECHSEL.
Mykoprotein . . .	52·32	7·55	14·75	—	—	—	(4·8)	aus Fäulnissbakterien; Mittel.	NENCKI u. SCHAFFER.

Elektrolyse. Diejenigen Körper, welche die Fähigkeit besitzen, den elektrischen Strom zu leiten, zerfallen in zwei grosse Klassen. Die einen, die Metalle und deren Legirungen, sowie einige Schwefelmetalle, die Superoxyde u. s. f. werden von dem Strome durchflossen, ohne eine chemische Veränderung zu erfahren. Sie heissen Leiter erster Klasse. Die anderen Körper, sowohl feste als flüssige, werden unabhängig von der etwa beim Durchgang des Stromes auftretenden Erwärmung zersetzt und zwar so, dass an der Eintritts- und Austrittstelle des Stromes, an den Elektroden, sich die Bestandtheile der Substanz, die Ionen, abscheiden. Diese durch den Strom zersetzbaren Substanzen heissen Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyten. Die Elektrode, an der der positive Strom in die Elektrolyten eintritt, heisst Anode, die andere Elektrode Kathode. An der Kathode scheidet sich das Kation, an der Anode das Anion ab.

Die Elektrolysirbarkeit eines Körpers ergiebt sich entweder, wenn man die bei der Elektrolyse sich abscheidenden Substanzen, sei es direkt oder in ihrer Reaction auf andere Körper erkennen kann, oder in folgender Weise. Man leitet den zersetzenden Strom eine Zeit lang durch den zu untersuchenden Körper, öffnet ihn dann schnell und verbindet die Elektroden unter sich durch ein Galvanometer. Zeigt sich hierbei ein Ausschlag, so hat, abgesehen von dielektrischen Ladungen, eine Elektrolyse stattgefunden. Die durch den ursprünglichen Strom abgeschiedenen Stoffe liefern eine elektromotorische Kraft der Polarisation, die einen dem ursprünglichen Strom entgegengesetzten geben, der so lange anhält, bis durch ihn die abgeschiedenen Substanzen rückverwandelt sind. Elektrolyte sind die nach der Aequivalentformel RO, RCl, RJ etc. zusammengesetzten Oxyde, Chloride etc., die nach den Aequivalentformeln $R + XO_n$, $H + XO_n$ zusammengesetzten Sauerstoffsalze und Säuren und endlich die dem Eisenchlorid, Ferrisulfat analog zusammengesetzten Salze, die man als aus gleichen Aequivalenten bestehende binäre Verbindungen ansehen kann, wenn man dem Metallradical ein anderes Aequivalent beilegt als in den einfachen, analog RCl zusammengesetzten Salzen. Eine scharfe chemische Definition des Begriffes Elektrolyt ist indess noch nicht zu geben. HITTORF hat als Elektrolyte solche Körper definirt, die ihre Bestandtheile durch doppelte Wahlverwandtschaft mit den Bestandtheilen einfacher binärer Verbindungen austauschen; diese Bestandtheile stellen die Ionen dar. Es gilt das zunächst für die Salze; andere Körper wie SO_3, BO_6, JO_5, CrO_3, $SnCl_4$, SnJ_4 sind Nichtelektrolyte, sie tauschen auch ihre Bestandtheile nicht mit denen von Elektrolyten aus. Doch ist diese Definition durchaus nicht durchgreifend. Einerseits tauschen Isolatoren mit Salzen ihre Bestandtheile aus, so geben Propylchlorid und Quecksilberjodid Quecksilberchlorid und Propyljodid; die isolirende flüssige Chlorwasserstoffsäure zersetzt Carbonate (?). Andererseits findet zwischen Salzen und anderen Körpern ein Austausch zwischen Bestandtheilen statt, die sicher nicht als Ionen gelten können. Chloressigsäure und Jodkalium liefern Jodessigsäure und Chlorkalium, obgleich die Chloressigsäure sicher nicht als $C_2H_3O_2 + Cl$ aufzufassen ist.

Eine Reihe von Körpern verhält sich je nach der Modification verschieden, so ist Zinnober, rothes Schwefelquecksilber, ein Nichtleiter, während das schwarze Schwefelquecksilber ein ziemlich guter Leiter ist.

Mit steigender Temperatur werden viele feste Körper noch lange ehe sie schmelzen, zu elektrolytischen Leitern, so Glas, die Haloidverbindungen des Bleis.

Bei Silberjodid (W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 642. 1882) nimmt die Leitungsfähigkeit bei Abkühlung unter dem Schmelzpunkt (540°) zunächst

nur ungefähr in demselben Maasse ab wie im geschmolzenen Zustand. Von 145° an aber, bei welcher Temperatur das Silberjodid krystallinisch geworden ist, sinkt seine Leitungsfähigkeit sehr rasch.

Quecksilberjodid leitet elektrolytisch im festen Zustande, sobald es gelb geworden ist.

Die Elektrolyte unterscheiden sich noch von den Leitern erster Klasse dadurch, dass bei ersteren mit steigender Temperatur die Leitungsfähigkeit wächst, bei letzteren dagegen abnimmt. Die bei Leitern erster Klasse in einzelnen Fällen bei einer Temperaturerhöhung beobachtete Zunahme der Leitungsfähigkeit dürfte sich daraus erklären, dass bei den als Pulver oder in Lamellen untersuchten Körpern die einzelnen Theilchen bei Erwärmung näher aneinander rücken.

Die an den Elektroden auftretenden Stoffe können entweder die direkt durch den Strom abgeschiedenen sein, oder sich aus diesen gebildet haben, sei es durch Umsetzung zwischen den Ionen und der ursprünglichen Substanz, sei es zwischen den Ionen und dem etwaigen Lösungsmittel der Elektrolyten. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei erhält man Chlor und Blei an den Elektroden, beide können, wenn letztere aus Kohle bestehen, direkt beobachtet werden. Dasselbe ist bei einer Lösung von Chlorbiei in Wasser der Fall. Ebenso zerfällt Chlorkalium in Lösung primär in Kalium und Chlor, ersteres zersetzt das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Freiwerden von Sauerstoff. Eigentlich ist auch sowohl aus der Elektrolyse des Chlorbleies, wie auch des Chlorkaliums nicht das entweichende Chlor primär abgeschieden, sondern es scheiden sich primär Chloratome ab, die sich erst secundär zu Chlormolekülen vereinen.

Das primäre Resultat der Elektrolyse erhält man, wenn man die Umgebung des Elektroden vor und nach der Zersetzung auf die elementaren Bestandtheile analysirt und dazu den Elektrolyten zwischen den Elektroden an einer unveränderten Stelle theilt. Dabei muss man natürlich auch die etwa entweichenden Gase mit berücksichtigen.

An der Kathode scheidet sich bei der Elektrolyse von Salzen primär stets das Metall, der elektropositive Bestandtheil aus, bei anderen Körpern der mit dem Metall sich bei doppelter Wahlverwandtschaft austauschende, also z. B. bei Säuren der Wasserstoff ab, an der Anode scheidet sich der mit dem Metall verbundene Rest aus.

Um die an den Elektroden auftretenden Körper quantitativ und qualitativ zu bestimmen, giebt man den Gefässen, in denen die Elektrolyse vor sich geht, passende Gestalten.

(Ch. 117.)

Geschmolzene Substanzen werden in W-Röhren elektrolysirt, die man nach der Elektrolyse und nachdem die Substanz erstarrt ist, an der Biegung in der Mitte trennt. Die bei der Zersetzung sich abscheidenden schwereren Stoffe sinken unter und gelangen nicht bis zu der Mitte, leichte bleiben oben in den Schenkeln.

Bei Lösungen und anderen Flüssigkeiten tritt die vollständigste Trennung ein, wenn man umstehenden Apparat (Fig. 117) verwendet. *c* und c_1 sind die Elektroden, *d* und d_1 Glasröhren, die mittelst Schliffen in das Rohr *f* eingesetzt sind. Durch Saugen bei *g* bei geöffnetem Hahn wird das Rohr mit Flüssigkeit gefüllt, dann der Hahn geschlossen und nach der Elektrolyse wieder geöffnet, so dass die Flüssigkeit in den Röhren *d* und *d* wieder in die Gefässe *a* und *a* zurückfliesst.

Sollen die Gase aufgefangen werden, so kann man den Apparat (Fig. 118) verwenden.

HITTORF verwendet im Wesentlichen eine Anzahl von Glasringen, welche unten durch poröse Scheidewände getrennt und auf einem unten geschlossenen Glascylinder übereinander geschichtet sind, welcher die eine Elektrode enthält, während die andere im oberen Ringe ist. Der Strom wird so geleitet, dass die Lösung an der unteren, eventuell sich lösenden Elektrode schwerer, an der oberen leichter wird. Bei Gasentwicklung wird der Apparat etwas abgeändert.

Schaltet man hintereinander in denselben Strom eine Reihe von elektrolysirbaren Substanzen und bestimmt die Mengen der sich abscheidenden Körper, so ergiebt sich das folgende FARADAY'sche Gesetz.

»Ein und derselbe Strom zersetzt äquivalente Mengen der Elektrolyten, die Mengen der abgeschiedenen Stoffe stehen im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte«.

(Ch. 118.)

Ganz dasselbe gilt, wenn die einzelnen Elektrolyte sich unmittelbar berühren oder durch eine permeable Membran getrennt sind. Die an ihren Grenzflächen sich abscheidenden Ionen können sich dann gleich wieder verbinden.

Bei den einfachen binären Verbindungen ist der Begriff der äquivalenten Mengen ohne weiteres gegeben. Bei den anderen salzartigen Verbindungen werden durch einen Strom, der gleichzeitig ein Aequivalent der einfachen Verbindungen zersetzt, Mengen der Ionen abgeschieden, welche sich bei dem Process der doppelten Wahlverwandtschaft mit den Bestandtheilen eines Aequivalentes jener Verbindungen austauschen.

Die elektrolytischen Aequivalente sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Atom-Gew.	Aeq.-Gew.		Atom-Gew.	Aeq.-Gew.
Wasserstoff	1	1	Strontium	87·2	43·6
Kalium	39	39	Barium	136·8	68·4
Natrium	23	23	Magnesium	23·9	11·9
Lithium	7	7	Zink	64·9	32·4
Rubidium	85·2	85·2	Cadmium	111·6	55·8
Cäsium	133	133	Blei	206·4	103·2
Silber	107·7	107·7	Thallium	203·6	101·8
Calcium	39·9	19·9	Kupfer	63	31·5

	Atom-Gew.	Aeq.-Gew.		Atom-Gew.	Aeq.-Gew.
Quecksilber	199·8	199·8 (1) [99·9] (2)	Platin	196·7	49·2
Mangan	54·8	27·4 (1) [18·3] (2)	Chlor	35·4	35·4
Eisen	55·9	28·0 (1) [18·6] (2)	Brom	79·7	79·7
Cobalt	58·6	29·3 (1) [19·5] (2)	Jod	126·5	126·5
Nickel	58·6	29·3 (1) [19·5] (2)	Fluor	19·1	19·1
Aluminium	27·3	9·0 (1)	Sauerstoff	16	8
Chrom	52·4	[17·5] (2)	Schwefel	32	16
Zinn	117·8	58·9	Selen	79	39·5
Gold	196·2	65·4	Tellur	128	64

1) Diese Zahlen beziehen sich auf die Oxydulsalze. 2) Diese Zahlen beziehen sich auf die Oxydsalze.

In den Sauerstoffsalzen ist im negativen Ion die Säure (nach alten Formeln) und der Sauerstoff, sei es in gleichen $[K + (SO_3 + O)]$ oder in ungleichen $[K + (\frac{1}{3}PO_5 + O)]$ Aequivalentmengen gepaart.

Ebenso elektrolysiren sich Schwefelsäurehydrat und Jodsäurehydrat.

In den eigentlichen Doppelsalzen, die sich mit Wasser nicht in ihre Bestandtheile zerlegen, ist im negativen Ion mit diesen Stoffen noch eines der beiden verbundenen Salze gepaart, z. B.

$$Na + (PO_5 + 2HO + O), \quad K + (AgCy + Cy), \quad K + (\tfrac{1}{2}FeCy + Cy) \text{ u. s. f.}$$

In anderen Verbindungen ist mit dem positiven Ion noch ein anderer Stoff gepaart, so mit dem Ammoniak und den organischen Basen der Wasserstoff.

$$(H + NH_3) + Cl, \quad (H + C_{34}H_{19}NO_6) + Cl.$$

Auch einzelne Oxyde können das positive Ion bilden, so das Uranyl im Chloruranyl $(U_2O_2) + Cl$.

Wir wollen zunächst noch auf einige secundäre Vorgänge aufmerksam machen.

KSO_4 (alte Formel) zerfällt in K und $SO_4 \cdot K$, zersetzt das Wasser und scheidet H ab unter Bildung von KHO. — SO_4 liefert mit dem Wasser HSO_4 unter Abscheidung von O, welches sich mit dem aus einem zweiten Molekül KSO_4 abgeschiedenen O zu O_2 verbindet, so dass nur O_2 und H_2 wirklich beobachtet werden, deren Menge in einem Eudiometer aufgefangen die Stromintensität bestimmt. Die Bildung von Alkali und Säure an den beiden Polen lässt sich leicht erkennen, wenn man die Lösung mit etwas Lakmus- oder Violentinktur färbt.

Statt auf die Lösungsmittel sich zu erstrecken, können die sekundären Wirkungen auch den gelösten Körper beeinflussen, so giebt Kupferchlorid neben Kupfer Kupferchlorür an der Kathode. Ammoniummolybdat und Kaliumarsenat liefern Molybdän und Arsen. Blei-, Nickel-, Kobalt-, Wismuthlösung und Lösung von Silbernitrat geben die entsprechenden Superoxyde an der Anode, indem der dort ausgeschiedene ozonisirte Sauerstoff das Metall der Lösung oxydirt. Ebenso ist es bei Salmiaklösungen; das hier am +Pol sich abscheidende Chlor bildet Chlorstickstoff und Wasserstoff.

Auch das Metall der Elektrode kann secundär beeinflusst werden, indem an der positiven Elektrode das freiwerdende Kation dasselbe löst. So scheidet sich bei der Elektrolyse von Kupfervitriol zwischen Kupferplatten an der negativen Elektrode Kupfer ab, an der positiven SO_4, das sich mit dem Kupfer dort zu $CuSO_4$ verbindet. Da die Abscheidungen in äquivalenten Verhältnissen eintreten, so muss grade ebensoviel Kupfer auf der einen Seite gelöst werden, wie auf der anderen sich abscheidet. Abweichungen treten dann ein, wenn man als positive Elektrode

eine Spitze anwendet; die mit dem Säureradical in Berührung befindliche Metallmenge genügt nicht um dasselbe zu sättigen; es findet Sauerstoffentwicklung statt und die Lösung wird sauer. Ist die negative Elektrode bei der Elektrolyse von Kupfervitriollösungen sehr gross, so bildet sich Kupferoxydul und es wird scheinbar zu wenig Cu abgeschieden.

Wenn man umgekehrt eine sehr kleine Elektrode anwendet, so kann man auch Metalle, welche leicht auf die Lösung einwirken, gewinnen, indem hier die an der Contactfläche befindliche Lösung nicht hinreicht das Metall zu lösen. So gelang es Davy aus an der Luft feucht gewordenem Kali und Natron die Metalle abzuscheiden.

Die an den Elektroden sich ausscheidenden Gase werden in vielen Fällen von denselben absorbirt, so besonders der Wasserstoff. Wendet man einen Palladiumdraht als negativen Pol an, so nimmt er sein 936 faches Volumen an Wasserstoff auf; an einem Platinblech, auf dessen einer Seite Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden wird, zeigt sich bald auch auf der anderen ein Wasserstoffgehalt, der durch das Blech hindurch diffundirt ist.

Zu beachten ist, dass die Gase an den Elektroden meist nicht in dem gewöhnlichen Zustande abgeschieden werden, sondern in einem aktiven, als Atome, die sich erst später zu Molekülen vereinen. So zeigt z. B. eine Platinplatte, an der Chlor oder Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden ist, unmittelbar nach dem Oeffnen des Stromes eine ganz andere elektromotorische Kraft, als wenn der Strom eine zeitlang geöffnet war. Darauf beruht eine Reihe von Umsetzungen an den Elektroden zwischen den dort abgeschiedenen Gasen und dem Metall der Elektroden, die sonst nicht beobachtet werden können. So hat Drechsel bei schnell auf einander folgenden entgegengesetzten Strömen zwischen Platinelektroden eigenthümliche Platinverbindungen erhalten.

Besondere Elektrolysen.

Zur elektrolytischen Darstellung der Metalle Magnesium, Kalium, Natrium, Calcium, Strontium, schmilzt man die eventuell mit einem anderen Chlormetall versetzten Chlormetalle in einem Tiegel von beistehender Form (Fig. 119) und elektrolysirt, indem man sehr starke Ströme anwendet. Als negative Elektrode dient dabei eine sägeförmige Kohle (Fig. 120), in deren Zähnen sich das freiwerdende Metall ausscheidet. Bequemer erhält man diese Metalle, wie Barium, Rubidium und Cäsium als Amalgame, wenn man ihre Hydrate oder beim Rubidium und Cäsium die Chloride befeuchtet, mit Quecksilber in Berührung bringt und dieses zum negativen Pol macht.

(Ch. 119.) (Ch. 120.)

Elektrolysirt man Ammoniakwasser über Quecksilber als negativer Elektrode, so schwillt das Quecksilber bis zum 6 fachen des Volumens auf, die gebildete Substanz ist wahrscheinlich nur von Wasserstoff aufgeschwemmtes, etwas stickstoffhaltiges Quecksilber, nicht aber Ammoniumamalgam.

Calcium, Barium, Strontium, Magnesium, Mangan, Chrom u. a. m. erhält man auch, wenn man die gesättigten Lösungen in einen porösen Thoncylinder bringt, in den als negativer Pol ein schmaler, eventuell amalgamirter Platinstreifen taucht. Den Cylinder setzt man in einen etwas erwärmten, mit Salzsäure gefüllten Kohlentiegel, der als positive Elektrode dient.

Während aus $FeCl$ (alte Formel) primär ein Aequivalent Fe abgeschieden wird, werden durch denselben Strom aus Fe_2Cl_3 nur $\frac{2}{3}$ Aequivalent Fe abgeschieden.

Primär finden weiter folgende Zersetzungen statt.

Kaliumeisencyanür zerfällt in K und $\frac{FeCy}{2} + Cy$.

Uranoxychlorid in Ur_2O_2 (Uranyl) und Cl.

Cyansilberkalium in $AgCy + Cy$ und K.

Pyrophosphorsaures Natron in 1 Aeq. Na und 1 Aeq. $\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$.

Metaphosphorsaures Natron in 1 Aeq. Na und 1 Aeq. $(PO_5 + O)$.

Ortophosphorsaures Natron in 1 Aeq. Na und 1 Aeq. $\left(\frac{PO_5}{3} + O\right)$.

Saures chromsaures Kali giebt K und $(2CrO_3 + O)$.

Bei Salzen, die in Lösungen zersetzt sind, lassen sich aus der Elektrolyse keine Schlüsse ziehen; so ist es bei Lösungen von Schwefelnatrium, von saurem schwefelsaurem Kali, den Verbindungen der Alkalisulfate mit den Sulfaten von Magnesium, Zink u. s. f., bei Alaun, Zinnchlorid u. a. m. der Fall.

Aus concentrirter Schwefelsäure, Selensäure und Phosphorsäure scheidet sich secundär an der Anode Schwefel, Selen und Phosphor ab.

Bei Salzen von organischen Säuren scheidet sich primär am + Pol 1 Aeq. O und 1 Aeq. des Anhydrides der Säure ab, am — Pol 1 Aeq. Metall. Dieses bewirkt die Entwicklung von 1 Aeq. H. oder eine Reduction des Metallsalzes. Das Säureanhydrid verbindet sich mit Wasser, wird eventuell auch durch den Sauerstoff oxydirt. Bei den Säuren der Fettsäurereihe hat man folgende Reaction: $M + (C_{2n}H_{2n-1}O_3 + O) = M + (2CO_2 + C_{2n-2}H_{2n-1})$. Es bilden sich Kohlenwasserstoffe.

Neben der Elektrolyse geht noch eine Verschiebung der elektrolysirten Flüssigkeit her. Leitet man z. B. durch eine Kupfervitriollösung, die durch eine poröse Scheidewand in zwei Theile getheilt ist, einen Strom, so löst sich an der Anode etwa 1 Aeq. Cu auf, an der Kathode setzt sich 1 Aeq. ab, zugleich wandern aber $\frac{2}{3}$ Aeq. $CuSO_4$ nach der Anode hin. Bei Platinelektroden würde dabei, während 1 Aeq. SO_4 sich an der + Elektrode abgeschieden hatte, der Gehalt an SO_4 nur um $\frac{2}{3}$ Aeq. zugenommen haben.

Analoges tritt bei anderen Salzen ein.

Elektrolytische Erscheinungen treten auch in Fällen auf, wo man dieselben zunächst nicht erwartet. Chemisch reines Zink zersetzt Schwefelsäure nicht, wohl aber kohlehaltiges, ebenso, wenn man das Zink mit Kupfer zusammenbringt. In beiden Fällen entsteht ein Strom vom Kupfer zum Zink, der an letzterem das Radical abscheidet. Verbindet man umgekehrt Kupfer mit Zink, so wird ersteres, an welchem sich Wasserstoff abscheidet, geschützt, während das Zink angegriffen wird. Auch die Fällung von Metallen aus ihren Lösungen durch andere Metalle beruht z. Th. auf Strömen zwischen den ungleichartigen Theilen desselben Metalles. Dass in diesen Fällen oft baumartige Metallgebilde entstehen, rührt daher, dass die zwischen Zink und Blei, Zink und Silber auftretenden Ströme vor allem den concentrirten Theilen der Lösung folgen.

Wir wollen kurz die theoretischen Anschauungen besprechen, welche zur Erklärung der Elektrolyse aufgestellt sind.

Als Ursache der Trennung der Ionen sind die Kräfte zu betrachten, welche von den an den Elektroden und an jeder Stelle der Oberfläche der Leiter auf-

gehäuften Elektricitäten ausgehen und auf die im Innern der Elektrolyten vorhandenen Elektricitätsmengen wirken. Demnach findet an jeder Stelle der Elektrolyten eine Zersetzung statt, die aber einzig und allein an den Elektroden, resp. an der Grenzschicht zweier Elektrolyten zur Wahrnehmung gelangt.

Um die Vorstellungen zu fixiren, betrachten wir die Elektrolyse von KCl. Wir können annehmen, dass das Kaliumatom mit positiver, das Chloratom mit negativer Elektricität beladen ist, etwa so

$$KCl = \overset{+}{\text{(K)}} \; \overset{-}{\text{(Cl)}}$$

Liegen in einer Flüssigkeit eine Reihe von solchen Molekülen, so werden durch die elektrischen Kräfte diese Molekule so gerichtet, dass das negative Chlor sich dem + Pol, das positive Kalium dem — Pol zuwendet, und es bildet sich eine geordnete Reihe von Chlorkaliummolekülen, wie sie die Formel zeigt.

$$+\,| \;\; \overset{-}{\text{(Cl)}} \; \overset{+}{\text{(K)}} \quad \overset{-}{\text{(Cl)}} \; \overset{+}{\text{(K)}} \quad \overset{-}{\text{(Cl)}} \; \overset{+}{\text{(K)}} \quad \overset{-}{\text{(Cl)}} \; \overset{+}{\text{(K)}} \;\; |\,-$$

Werden die auf das $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Cl}$ in entgegengesetzter Richtung wirkenden trennenden Kräfte grösser, als deren chemische Anziehung gegen einander, so trennt sich an der + Elektrode das Chlor von dem mit ihm verbundenen Kalium. Seine — Electricität wird durch eine gleiche Menge + Elektricität der Elektrode neutralisirt und das entwickelte Chlor ist unelektrisch. Ganz ebenso scheidet sich das Kalium am negativen Pol aus. Dieselbe Trennung, wie an den Elektroden, findet, wie erwähnt, an jeder Stelle des Leiters statt und die freiwerdenden Chlor- und Kaliumatome zweier benachbarter Moleküle vereinen sich mit einander zu Chlorkaliummolekülen, die freilich noch nicht orientirt sind, sondern dazu sich erst um 180° drehen müssen.

Eine Schwierigkeit für diese Erklärung liegt im Folgenden. Sind die Elektrolyten durch eine bestimmte Kraft an einander gebunden, so bedarf es auch einer entsprechenden Kraft, um sie zu trennen. Wenn daher die auf die Ionen wirkenden Trennungskräfte unter einer bestimmten Grösse bleiben, so dürfte eigentlich gar keine Bewegung der Ionen, keine Zersetzung und kein Durchgang des Stromes durch die Elektrolyten stattfinden. Diese können erst eintreten, wenn die trennende Kraft eine gewisse Höhe erreicht hat. Dann würden die Ionen sich gleich mit einer gewissen Geschwindigkeit trennen und die Elektrolyse sogleich mit einer gewissen Lebhaftigkeit eintreten. Die Erfahrung lehrt aber, dass schon der schwächste Strom die Elektrolyten zersetzt und ebenso die Quantität zersetzter Substanz proportional der Stromesintensität ist.

Clausius hat diese Schwierigkeit zu heben gesucht. Er nimmt an, dass in den Elektrolyten schon vor dem Durchgange des Stromes die Moleküle und ihre Bestandtheile in weiteren Entfernungen nebeneinander vorbei oscilliren. Kommen die unveränderlich entgegengesetzt geladenen Ionen zweier Moleküle einander sehr nahe, so können sie sich eventuell aus ihren früheren Verbindungen losreissen und miteinander verbinden. Die freigewordenen Theilmoleküle finden bei ihrer Fortbewegung theils andere Moleküle, die sie zerlegen, theils auch andere Theilmoleküle, mit denen sie sich verbinden. Die Ionen der Elektrolyten sind auch bei der Elektrolyse in fortgesetzten Verbindungen und Zersetzungen begriffen. Der Strom regelt die Richtung der Bewegungen, sodass im Allgemeinen die freien positiven Ionen sich in der einen, die negativen in der entgegengesetzten Richtung bewegen, und erleichtert die Zerlegungen der sich begegnenden

Theilmoleküle, wenn ihre Theilmoleküle der anziehenden Kraft der Electricitäten folgen können. Durch jeden Querschnitt gehen daher im ganzen weder positive Theilmoleküle in der Richtung der negativen, noch negative in der Richtung der positiven Elektricität, wenn der Strom hindurchgeht. Diese entgegengesetzten Bewegungen bedingen den Strom im Elektrolyten. Seine Intensität entspricht der Summe des Ueberschusses der in einer Richtung sich fortbewegenden positiven Theilmoleküle über die negativen. Diese Richtung der Bewegungen kann schon die schwächste elektrische Kraft hervorrufen und mit ihr wächst auch die Intensität. Da mit steigender Temperatur die Lebhaftigkeit der Bewegungen und damit die Fähigkeit zu zerfallen zunimmt, so muss auch mit ihr die Leitungsfähigkeit steigen.

Gegen diese Hypothese von CLAUSIUS spricht indess, dass bei einem geschmolzenen Elektrolyten, wie bei Chlorblei, kein Entweichen von Chlor eintritt, trotzdem jedenfalls hin und wieder Chloratome durch die Oberfläche hindurch passiren müssten. Auch ist bei festen Körpern, die sich ja auch elektrolysiren lassen, nicht recht einzusehen, wie hier die Dissociationen vor sich gehen sollen.

Die Wanderung der Ionen erklärt sich einfach in folgender Weise: Würden die entgegengesetzten Ionen zweier benachbarter Moleküle sich bei der Elektrolyse genau in der Mitte ihres Abstandes treffen, also auch mit gleicher Geschwindigkeit nach den Elektroden fortschreiten; so müssten nach der Elektrolyse und Abscheidung gleicher Aequivalente an beiden Elektroden diese Gesammtmengen an beiden Elektrolyten an beiden Seiten einer unveränderten Schicht vor und nach der Elektrolyse gleich sein. Rückt aber das eine Ion z. B. Cu im $CuSO_4$ um $1/n$ des Molekülabstands gegen die negative, das andere SO_4 um $(n-1)/n$ gegen die positive Elektrode vor, so tritt immer noch ein ganzes Aequivalent freies Cu und SO_4 an den Elektroden auf, die Gesammtmenge des Cu hat aber an der positiven Elektrode um $1/n$, die des SO_4 an der negativen um $(n-1)/n$ Aequivalente zugenommen.

Um diese Erscheinungen zu erklären, kann man mit HITTORF annehmen, dass die Ionen sich mit ungleichen Geschwindigkeiten zu den Elektroden bewegen können und bei jedem einzelnen Austausch um etwa $1/n$ und $(n-1)/n$ ihres Molekularabstandes fortschreiten. Dabei kann n zwischen 1 und ∞ liegen.

Nach diesen Ausführungen könnte n nie kleiner als 1 werden, da sonst die Ionen sich ausserhalb des Abstandes der Moleküle befinden würden. Nun zeigt sich aber, dass bei concentrirten wässerigen und bei alkoholischen Jodkadmiumlösungen mehr als 1 und 2 Aeq. des negativen Ions für sich und im Salz zur positiven Elektrode geführt werden. Um diese Schwierigkeit zu heben, nimmt HITTORF an, dass in diesen Lösungen das Jodkadmium als Doppelsalz etwa Cd + (CdJ + J) in wässeriger, Cd + (2CdJ + J) in alkoholischer enthalten sind.

Da für diese Anschauung keine sicheren Stützen vorhanden sind, so hat G. WIEDEMANN die Bedingungen für die Fortführung der Theilchen genauer untersucht und gezeigt, dass drei Momente ins Spiel kommen.

1. Die freien Spannungen auf den elektrolytischen Leitern ertheilen den gleiche Elektricitätsmengen enthaltenden Ionen Geschwindigkeiten, die ihren Massen umgekehrt proportional sind und von den Reibungswiderständen abhängen, welche sie bei der Bewegung erfahren.

2. Laden sich die Salztheilchen und das Lösungsmittel beim Contakt entgegengesetzt, so müssen in Folge der Wirkung der freien Elektricitäten auch die unzersetzten Moleküle von Salz und Lösungsmittel in entgegengesetzten

Richtungen wandern, wodurch eine Erhöhung der Concentration an der einen, eine Verminderung an der anderen bedingt ist.

3. Die ganze Lösung ladet sich durch den Contakt mit dem Gefäss. Die dadurch bedingten Bewegungen kommen aber nur bei sehr engen Röhren und porösen Wänden in höherem Grade in Betracht.

Man kann mit F. KOHLRAUSCH die absoluten Geschwindigkeiten berechnen, mit denen sich die Ionen nach der Trennung fortbewegen. Wir geben unter *a* die Geschwindigkeiten der Ionen bei verdünnten Lösungen, wenn auf der Längeneinheit der Potentialabfall 1 Vol. beträgt, unter *b* die Kraft, die jedes Milligramm in Kilogrammen erfahren muss, damit die Geschwindigkeit $1 \frac{mm}{sec}$ wird.

b) in verdünnter Lösung ist:

Salze mit einwerthigen Säuren.

	a	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*
H	0·300	32500	Ag	0·043	2100	CN	0·054	7000	½ Sr	0·030	7300
K	0·052	4800	Cl	0·053	5200	NO_3	0·049	3200	½ Ca	0·028	17700
NH_4	0·050	10800	Br	0·057	2100	ClO_3	0·043	2700	½ Mg	0·025	33000
Na	0·034	12500	J	0·057	1300	$C_2H_3O_2$	0·025	6700	½ Zn	0·022	13900
Li	0·022	61600	F	0·032	16000	½ Ba	0·031	4500	½ Cu	0·031	3800

Einwerthige Metalle mit zweiwerthigen Säuren.

	a	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*
H_2	0·179	54500	$(NH_4)_2$	0·039	13700	Li_2	0·012	113000	SO_4	0·043	4700
K_2	0·043	5800	Na_2	0·043	17800	Ag_2	0·034	2600	CO_3	0·039	8300

Zweiwerthige Metalle mit Schwefelsäure.

	a	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*
Mg	0·015	54000	Zn	0·013	23000	Cu	0·013	24000	SO_4	0·024	8600

Die absoluten Geschwindigkeiten sind also im Ganzen sehr klein. Nach anderen Messungen nehmen sie bei wachsender Concentration ab.

An die Betrachtung der Elektrolyse schliessen wir diejenige der Zersetzung und Synthese von Verbindungen durch die elektrischen Entladungen in Gasen an.

Lässt man elektrische Entladungen durch Gase, seien es einfache, seien es zusammengesetzte oder gemischte, hindurchgehen, so treten chemische Veränderungen in denselben auf. Die Erscheinungen gestalten sich verschieden, je nachdem man starke Funkenentladungen oder schwache Gasentladungen verwendet. Im ersten Fall ist die Wirkung im Wesentlichen eine thermische und führt in Folge der Erhitzung zu Zersetzungen oder Verbindungen.

Wasserdampf zerfällt in Wasserstoff und Sauerstoff, Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff, Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasserstoff, Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Dagegen verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak etc. Zwischen den durch die Entladung aus den Verbindungen abgeschiedenen Verbindungen können dann bei der Abkühlung neue Verbindungen eintreten. So liefert Aethylamin Cyanmethylammonium und Wasserstoff u. a. m.

Eine vollständige Theorie dieser Erscheinungen ist noch nicht entwickelt, vor allem ist noch nicht bekannt, bis zu welcher Stärke z. B. die Entladungen zu steigern sind, um aus Wasser etwa die Bestandtheile abzuscheiden und andererseits um aus den Bestandtheilen wieder Wasser zu bilden. Bei Benutzung des Induktoriums

ist auch noch zu beachten, dass jede Entladung aus einer gewissen Reihe von Partialentladungen besteht, von denen die erste am stärksten ist, welcher dann immer schwächere folgen. Diese erste starke Partialentladung kann eventuell Zersetzungen einleiten, welche von den späteren schwächeren wieder rückgängig gemacht werden.

Neben den rein durch die Temperatursteigerung hervorgebrachten Zersetzungen scheinen auch noch elektrolytische nebenher zu gehen. PERROT will wenigstens gefunden haben, dass wenn er durch Wasserdampf Funken leitete, am negativen Pol ein Ueberschuss von Sauerstoff, am positiven ein eben solcher von Wasserstoff sich abschied.

In ganz anderer Weise wirken schwache Entladungen, besonders in der von BERTHELOT mit dem Namen Effluve electrique, die wir Effluvium nennen wollen, bezeichneten Form. Hierbei finden die Entladungen am besten zwischen zwei sehr nahe an einander stehenden Glaswänden bei sehr geringer Potentialdifferenz statt.

Zu der Erzeugung des Effluviums benutzt man die sogen. Ozonröhren.

In der Form von SIEMENS besteht dieser Apparat aus zwei in einander geschobenen Glasröhren *aa'* und *bb'* (Fig. 121), die bei *b* fest mit einander ver-

(Ch. 121.)

schmolzen sind. Die innere Wandung von *aa'* und die äussere von *bb'* sind mit Staniolbelegungen versehen, Drähte verbinden letztere mit den Polen der secundären Spirale eines Inductoriums. Durch den Zwischenraum leitet man das zu behandelnde Gas. Stellt man die Röhren mit dem Ende *a* nach oben, so kann man den Innenraum von *aa'* mit einer leitenden Flüssigkeit füllen; umgiebt man auch *bb'* mit einem unten verschlossenen Glasrohr, so kann man auch dieses mit Flüssigkeit füllen und letztere als Belegungen benützen. Man kann dann die bei der Entladung auftretenden Lichtphänomene verfolgen. — Bei der Ozonröhre von BABO befindet sich eine grössere Anzahl von Platin- oder Kupferdrähten, die je in eine einerseits zugeschmolzene Glasröhre eingeschmolzen sind, in entgegengesetzter Lage neben einander in einer weiteren Glasröhre, durch die das Gas

(Ch. 122.)

geleitet wird. Die Drähte sind in der in der Fig. 122 angegebenen Weise unter einander verbunden.

Durch diese Entladungen wird Sauerstoff in Ozon verwandelt. Die auf gleiche Volumina Sauerstoff gebildete Menge Ozon ist um so grösser, je niedriger die Temperatur ist (s. unter Dissociation Ozon). Kohlensäure giebt Kohlenoxyd, Sauerstoff und Ozon, Cyan und Wasserstoff Blausäure, Alkohol und Sauerstoff geben Essigsäure und Ameisensäure u. a. m. Stickstoff wird von Papieren, die mit Dextrinlösung getränkt sind, absorbirt und zwar schon, wenn man die Belegungen längere Zeit mit den Polen einer fünfpaarigen LECLANCHÉ'schen Säule

verbindet. Auch Benzol, Terpentinöl, Sumpfgas und Acetylen absorbiren unter dem Einfluss des Effluviums Stickstoff.

Eine Erklärung für die durch das Effluvium bedingten Zersetzungen, lässt sich aus den Anschauungen über elektrische Entladungen, wie sie der Verfasser gegeben, entwickeln.

Die elektrischen Entladungen sind in den Gasen dadurch bedingt, dass die an den Elektroden, also hier den Glaswänden aufgehäuften Elektricitätsmengen im umgebenden Medium eine dielektrische Polarisation, eventuell bestehend in einer Verschiebung der Aetherhüllen um die Moleküle erzeugen. Beim Eintreten der Entladungen selbst entstehen Schwingungen im Molekül, die eine Lockerung und Zersetzung herbeiführen. Die gelockerten resp. zersetzten Moleküle finden in *statu nascendi* Gelegenheit, sich mit benachbarten Molekülen oder Theilen derselben umzusetzen. Wenn bei dem Effluvium zum Theil die Zersetzungen so wesentlich andere sind, als bei den disruptiven Entladungen, so hat dies darin seinen Grund, dass bei ersteren die Bewegungen der Atome im Molekül unabhängig von einer Temperaturerhöhung hervorgerufen werden, während im zweiten Fall die Temperaturerhöhung das Maassgebende ist. E. WIEDEMANN.

Elemente. Der Begriff chemisches Element ist ein Ergebniss der inductiven Forschung der Neuzeit. Das was die sogen. älteren griechischen Philosophen, wie THALES, unter ἀρχαὶ verstanden, was ARISTOTELES mit der Annahme seiner vier στοιχεῖα bezeichnen zu können glaubte, beruhte nicht auf sachlicher inductiver Erkenntniss und hatte mit unseren gegenwärtigen Vorstellungen über die Natur der chemischen Elemente nichts Gemeinsames, — ebensowenig wie die Ansicht der Alchemisten, dass die Metalle aus »mercur und sulfur,« oder diejenige von BASILIUS VALENTINUS und PARACELSUS, dass dieselben aus »mercur, sulfur und sal« bestehen. Allen diesen ältern Behauptungen war wohl die Vorstellung gemeinsam, dass die Materie oder der Urstoff eigenschaftslos sei, dass die Eigenschaften (wie Farbe, Flüchtigkeit, Dichte) die wesentlichen Substanzen oder Elemente der Körper darstellen, und dass durch eine Häufung oder den Zutritt dieser Eigenschaften die verschiedenen Körper gebildet und umgewandelt werden können, — während wir gegenwärtig wissen, dass den verschiedenen Elementarsubstanzen sehr mannigfaltige, gleichartige und verschiedenartige Eigenschaften zukommen.

Es war der Engländer ROBERT BOYLE (1627—1691) der zuerst in dieser Frage sich entschieden auf den naturwissenschaftlichen inductiven Standpunkt stellte. Gleich seinem Vorgänger, dem Flammländer VAN HELMONT (1577—1644), welcher zuerst die Kohlensäure als »gaz« von der Luft unterschied, bestritt er die Richtigkeit der aristotelischen wie auch der alchemistischen Elemente und zeigte, dass ihre Annahme nicht der Erfahrung entspreche. Er hob ferner mit Entschiedenheit hervor, dass die Chemie sich nicht mit den letzten metaphysischen Elementen oder Principien zu befassen habe, welche nicht erfahrungsgemäss gegeben seien, dass ihre Aufgabe in der Erforschung der näheren unzerlegbaren Bestandtheile bestehe und dass alle Substanzen, welche durch Zersetzung von anderen gebildet und nicht weiter chemisch zerlegt werden können, als chemische Elemente aufzufassen und zu bezeichnen seien, — man käme damit weiter, als mit den vagen aristotelischen und alchemistischen Elementen*).

*) KOPP, Geschichte d. Chemie II, 274. BOYLE, The sceptical chymist, Vol. III, pag. 295.

Diese auch gegenwärtig giltigen Grundsätze fanden erst im 18. Jahrhundert Aufnahme und weitere Ausführung, — zunächst durch STAHL († 1734), den Schöpfer der das 18. Jahrhundert beherrschenden Phlogistontheorie. Aber es fehlte damals ein Kennzeichen, ein sicheres Kriterium zur Entscheidung, ob bei einer chemischen Umsetzung eine Zerlegung oder Verbindung stattfindet, ob eine Substanz zusammengesetzt oder elementar ist. Die Vernachlässigung und falsche Deutung der Gewichtsverhältnisse bei den Calcinationen (Oxydationen), besonders aber die bis in das gegenwärtige Jahrhundert festgehaltene Ansicht, dass Wärme und Licht Substanzen seien, führten STAHL zu der irrthümlichen Annahme, dass die Metalle aus einem Metallkalk (Metalloxyd) und Plogiston bestehen, dass die Metallkalke die Elemente der Metalle seien. Beim Erhitzen der Metalle an der Luft entwich Wärme (Phlogiston, Energie) unter Bildung von Metalloxyden, während umgekehrt durch Erhitzen der letzteren mit Kohle (Zuführung von Phlogiston) wieder Metalle gebildet wurden. Wie naheliegend und plausibel daher (bei Vernachlässigung der Gewichtsverhältnisse) die Annahme, dass die Metalloxyde und Phlogiston die Elemente der Metalle seien, — zumal da ja chemische Elemente und Verbindungen durch kein äusseres Kennzeichen sich von einander unterscheiden.

Erst durch LAVOISIER's (1743—1794) grundlegendes Walten wurden diese Irrthümer berichtigt und die festen Fundamente der chemischen Erkenntniss gelegt, — zunächst in Betreff der chemischen Elemente und Verbindungen. Für ihn stand es fest, dass das Gewicht die wesentliche unveränderliche Eigenschaft der Körper sei, dass die bei einer chemischen Umsetzung entstehenden Substanzen von geringerem Gewicht die Elemente der schwereren darstellen. Das Criterium war im Gewicht gegeben. Wesentlich war auch seine klare Auffassung des Begriffes Gas, indem er wiederholt, aber wie er sagt lange unverstanden, hervorhob, dass die meisten Substanzen in drei verschiedenen Zuständen — im festen, flüssigen und gasförmigen — bestehen können, dass die Begriffe »Luft, Gas, vapor« nur einen Zustand der Materie bezeichnen*). Bei der Reihe seiner klassischen grundlegenden Experimente waren stets die Gewichtsverhältnisse der Leitstern seiner Schlüsse und Folgerungen. Er kochte gewogene Mengen Wasser in geschlossenen Glasgefässen und wies nach, dass hierbei nicht, wie bisher angenommen wurde, Wasser in Erde verwandelt wird, sondern dass die gebildete feste Substanz dem Glase entstammt**). Er erhitzte gewogene Mengen der Metalle in geschlossenen, mit Luft erfüllten Glasgefässen und zeigte, dass hierbei nicht Feuermaterie vom Metall aufgenommen wird, wie das nach BOYLE's Vorgang allgemein geglaubt wurde, sondern dass das Metall sich mit einem Theil der Luft zu dem Metallkalk verbindet und dass die Luft aus zwei verschiedenen Gasen besteht***). Es folgte gleich darauf die Auffindung des Sauerstoff's durch PRIESTLEY in England (1774) und SCHEELE in Schweden (1775); aber beide genialen Experimentatoren verkannten völlig die Natur desselben, indem ersterer sein neues Gas als dephlogistirte Luft, letzterer als eine Verbindung von Wasser mit

*) »Sur quelques substances qui sont constamment dans l'état de fluides aériformes au degré de chaleur et de pression habituels de l'atmosphère« 1777.

**) »Sur la nature de l'eau et les expériences par lesquels on a pretendu prouver son changement en terre.« Mémoires de l'Acad. 1770.

***) Sur la calcination de l'étain dans des vaisseaux fermés et sur la cause de l'augmentation de poid qu'acquiert ce metall. Jour. de physique Dec. 1774.

einer salinischen Materie auffasste*). LAVOISIER war es, der sogleich dieser Entdeckung die richtige Deutung gab und ihre ganze Tragweite erkannte. Er bewies durch überzeugende gewichtsanalytische Versuche, dass der Sauerstoff eben der Bestandtheil der Luft ist, welcher von den Metallen bei ihrer Calcinirung aufgenommen wird, dass die Metalle und Sauerstoff die Elemente der Metalloxyde sind. Eben so wies er nach, dass die brennbaren Substanzen: Schwefel, Phosphor, Kohle und Wasserstoff Elemente sind, ihre entsprechenden Verbrennungsprodukte aber chemische Verbindungen mit Sauerstoff darstellen. Er stellte es ferner als sehr wahrscheinlich hin, dass auch die Erden (Kalk, Magnesia und Thonerde) sich als Metalloxyde erweisen würden.

Somit waren durch LAVOISIER eine Reihe von Substanzen als chemische Elemente festgestellt worden, welche wir auch heute rein empirisch als solche betrachten, d. h. als Substanzen welche nicht weiter zerlegt werden konnten (s. unten). Den gleichen Grundsätzen und analogen Methoden folgend sind wir gegenwärtig zur sicheren Erkenntniss von 66 verschiedenen Elementen gelangt, während die Existenz einiger anderer, wie Decipium, Philippium, Terbium, Thulium, Samarium noch zweifelhaft erscheint. Bemerkenswerth ist es, dass von diesen Elementen nur etwa 12 in grösseren Mengen vorkommen; es gehören dahin fast alle Elemente mit niedrigen Atomgewichten, und zwar Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Natrium, Magnesium, Aluminium, Schwefel, Chlor, Kalium, Calcium und Eisen.

Ein wichtiges Hülfsmittel zur Auffindung und Constatirung von elementaren Substanzen bietet sich in der von BUNSEN und KIRCHHOFF (1859) begründeten Spectralanalyse. Da einem jeden Element in Dampfform ein besonderes Spectrum zukommt, so ist die Auffindung eines neuen Spectrums zugleich ein Hinweis auf ein neues Element, zu dessen Abscheidung dieses Spectrum eine weitere Anleitung giebt. Zu den so mittelst der Spectralanalyse aufgefundenen Elementen gehören Caesium, Rubidium, Thallium, Indium, Gallium, Scandium und einige andere, die noch nicht sicher constatirt sind. Weiter ist durch die Spectralanalyse erwiesen worden, dass auf den selbstleuchtenden Himmelskörpern (den Fixsternen, cosmischen Nebeln, Cometen und Meteoren) dieselben Elemente enthalten sind, wie auf der Erde; nur für die α-Heliumlinie konnte bisher keine entsprechende irdische Substanz ermittelt werden.

Eine weitere Vertiefung, Begründung und Gliederung des Begriffes chemisches Element ist durch die speculative Forschung des gegenwärtigen Jahrhunderts erbracht worden, — einerseits durch die atomistische Molekulartheorie, andererseits durch das Gesetz der Periodicität.

Die physikalische und die chemische Forschung führten in gleicher Weise zu der unabweisbaren Annahme, dass die Substanz den Raum nicht continuirlich erfüllt, sondern aus kleinen getrennten Theilchen — den physikalischen Molekülen besteht, dass ferner die Moleküle sowohl der zusammengesetzten als auch der elementaren Substanzen aus einzelnen chemischen Atomen zusammengesetzt sind. Wir müssen daher zwischen elementaren Substanzen und elementaren Atomen eine scharfe Unterscheidung machen. Gleichartige Atome können in verschiedener Anzahl zu elementaren Molekülen sich vereinigen, wodurch die Existenz der bei verschiedenen Elementen — so beim Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff etc. — nachgewiesenen allotropischen Modificationen eine sehr anschauliche Erklärung

*) KOPP, Geschichte d. Chemie I, 262.

findet. So besteht das Molekül Sauerstoff aus 2, das Molekül Ozon aus 3 Atomen Sauerstoff. Die wahren Elemente der Körper sind daher die chemisch unzerlegbaren Atome. Die Moleküle der Elemente, ihre kleinsten im Gaszustand vorkommenden Massen, bestehen gewöhnlich aus zwei oder mehreren Atomen (O_2 und O_3, N_2, P_4, S_2 und S_6); nur beim Quecksilber und Cadmium und wahrscheinlich auch beim Zink und anderen zweiwerthigen Metallen entsprechen die Moleküle im Dampfzustande den einzelnen isolirten Atomen (Hg, Cd, Zn). Es scheint aber, dass bei sehr hohen Temperaturen alle Moleküle in die elementaren Atome gespalten werden können. Es ist das zuerst am Jod nachgewiesen worden, dessen 2-atomige Molecüle über 600° C. eine allmähliche Zersetzung erleiden und gegen 1500° völlig in einzelne Atome zerfallen sind.*) Die analoge Spaltung des Brommoleküls beginnt gegen 1000° und ist bei 1690° vollendet, während das Chlormolekül nur eine geringe Dissociation erleidet. Somit sind durch die atomistische Molekulartheorie als die letzten chemischen Elemente die elementaren Atome erwiesen worden.

Noch weiter gehend sind die Aufschlüsse über die Natur der chemischen Elemente, welche durch das von MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER (1869 u. 1870) aufgestellte Gesetz der Periodicität erbracht worden sind. Nach diesem Gesetz stellen sich die Eigenschaften der Elemente als periodische Funktionen der Atomgewichte dar; jedes Atom hat ein bestimmtes Gewicht und stehen die Atomgewichte zu einander in einer gesetzmässigen Beziehung. In dem, aus diesem Gesetz erschlossenen, natürlichen System der Elemente kommt jedem Element eine bestimmte, seinem Atomgewicht und seinen Eigenschaften nach entsprechende Stellung zu. Hierdurch sind die Eigenschaften der Elemente und ihre Zahl im Voraus bis zu einem gewissen Grade gegeben. Jeder unbesetzten Stellung oder Lücke im System entspricht ein noch zu findendes neues Element. Zwei solche frühere Lücken sind jetzt durch das Gallium (Ga = 69·8) von LECOQ DE BOISBAUDRAN und das Scandium (Sc = 44) von NILSON ausgefüllt worden, welche den von MENDELEJEFF theoretisch erschlossenen, als Ekaaluminium und Ekabor bezeichneten Elementen völlig entsprechen. Von den niederen Elementen bis zum Didym (Di = 145) fehlen gegenwärtig nur noch zwei, das Ekasilicium (Ek = 73) und das Ekamangan (Em = 100), während von den weiteren Elementen bis zum Uran (Ur = 240) nur noch etwa 20 als überhaupt möglich erscheinen. Wie für die Existenz der Elemente, so ergiebt sich in dem Gesetz der Periodicität eine Controle auch für die experimentell gefundenen Atomgewichte, welche früher regellos und gleichsam zufällig zu sein schienen. Alle solche durch das periodische System vorausgesehenen Berichtigungen sind durch die neueren Untersuchungen als völlig begründet erwiesen worden. Weiter gewinnen wir aus den gesetzmässigen Beziehungen der Atomgewichte die Ueberzeugung, dass die Substanzen, welche wir nur deshalb als elementare betrachteten, weil sie rein empirisch bisher nicht weiter theilbar waren, in der That Elemente gleicher Art sind, dass es nicht gelingen kann, ausnahmsweise die eine oder die andere zu zerlegen, sondern dass sie wirklich *individua sui generis* darstellen, welche etwa den Pflanzenzellen verglichen werden können.

Aber noch bedeutsamer als die praktischen Ableitungen — die Prognose

*) J. M. CRAFTS und FR. MEYER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 851. Compt. rend 92, (1881) pag. 39. AL. NAUMANN, Ber. chem. Ges. 13, pag. 1050. V. MEYER, ibid 13, pag. 1010; 14, pag. 1453). V. MEYER und C. LANGER, Pyrotechnische Untersuchungen 1885.

von Elementen und ihren Eigenschaften — ist die aus dem periodischen Gesetz sich nothwendig ergebende theoretische Schlussfolgerung. Die Thatsache, dass die Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte sind, kann nur durch die Annahme gedeutet werden, dass den verschiedenen chemischen Elementarsubstanzen eine nnd dieselbe Ursubstanz zu Grunde liegt, dass sie Condensationen oder Aggregate derselben darstellen. Was sich dem speculativen Denken stets unabweisbar aufdrängte, es findet hier seine wissenschaftliche Begründung und Rechtfertigung, — ähnlich wie der Atombegriff durch die Erkenntnis der constanten chemischen Gewichtsverhältnisse. Der erkannten Einheit der Kraft reiht als correlates Prinzip die Einheit der Substanz sich an.

Eine Bestätigung und Verdeutlichung für die Annahme der Zusammengesetztheit der chemischen Atome finden wir auch in den gegenseitigen Beziehungen der sogen. organischen Verbindungen. Wie diese, meist nur aus zwei oder drei Elementen bestehend, bei gleichen Gewichtsdifferenzen vielfach gleiche Eigenschaftsunterschiede zeigen, wie bei ihnen die Existenz der homologen und heterologen Reihen durch eine bestimmte Zusammensetzung bedingt wird, wie namentlich die sogen. Radikale oder Atomgruppen in ihrer Werthigkeit von gewissen Zahlendifferenzen abhängig sind, wie besonders deutlich bei den sogen. metallorganischen Verbindungen die negativen Radikale oder Elemente durch successive Addition von Alkylen allmählich einen positiv alkalischen Charakter gewinnen, — in ganz analoger Weise finden wir diese Beziehungen auch bei den chemischen Elementen und Elementaratomen, so dass die Annahme einer gleichen Ursache sehr wahrscheinlich erscheint.

Die Hypothese, dass der Wasserstoff die Ursubstanz aller anderen Elemente sei, ist gegenwärtig weniger naheliegend, als zur Zeit ihres Urhebers PROUT (1815), da die Annahme noch berechtigt schien, dass die Atomgewichte aller Elemente Multipla desjenigen des Wasserstoffes seien. Es ist das durch die genaueren Atomgewichtsbestimmungen von STAS und anderen Forschern als unrichtig erwiesen worden. Dennoch erscheint es sehr auffallend, dass von den 18—20 Elementen, deren Atomgewichte mit grösster Genauigkeit ermittelt worden sind, etwa 10 in ihren Atomzahlen sich ganzen Zahlen so sehr nähern, dass ein völliges Uebereinstimmen nicht ausgeschlossen ist. Es ist daher immerhin möglich, dass der Wasserstoff die Ursubstanz darstellt, zumal da es keineswegs notwendig erscheint, dass die Schwere in gleicher Weise durch die Condensation der Ursubstanz zu Elementaratomen beeinflusst wird, wie durch den Zusammentritt der Atome zu Körpern.

Die Zerlegbarkeit eines Elementes in weitere Bestandtheile hat sich, wo eine solche vermuthet wurde, bisher stets als irrthümlich erwiesen und ist, den oben dargelegten Beziehungen nach, wenig wahrscheinlich. In neuester Zeit glaubte LOCKYER die Veränderungen, welche die Spectren der Metalle bei sehr hohen Temperaturen zeigen, durch die Annahme deuten zu müssen, dass dieselben eine Dissociation in weitere Elemente erleiden; die Zulässigkeit dieser Annahme wird jedoch von anderen Forschern, so namentlich von LECOQ DE BOISBAUDRAN*) bestritten.

Wenn mithin bisher keine thatsächlichen Beweise für die Zerlegbarkeit der chemischen Elementaratome vorliegen und eine Synthese derselben noch ferner liegt als ihre wirkliche Zerlegung, so wird doch der Speculation dadurch in

*) Compt. rend. T. 82, pag. 1264.

keiner Weise eine Beschränkung auferlegt. Es erscheint als die Aufgabe der theoretischen Chemie in dieser Richtung, zunächst das wahre Gesetz der Atomzahlen zu finden, sodann eine Hypothese aufzustellen, welche geeignet ist, die Eigenschaften der Elemente aus der Annahme von einer oder vielleicht mehreren Ursubstanzen in ähnlicher Weise zu erklären, wie das bei den Kohlenstoffverbindungen der Fall ist. In jedem Fall steht es schon jetzt fest, dass die Qualitäten der Elemente auf Quantitäten zurückführbar sind, — ähnlich wie die Farben auf Schwingungszahlen — und dass dies Ziel aller wissenschaftlichen Naturerklärung auch in Betreff der chemischen Elemente erreichbar ist. V. v. RICHTER.

Erbium,*) Er = 166·15. Im Jahre 1794 entdeckte GADOLIN (1) in einem schwarzen Mineral, welches ARRHENIUS im J. 1788 zu Ytterby bei Stockholm aufgefunden hatte, und das später Gadolinit genannt wurde, eine neue Erde, die Yttererde. EKEBERG (2) wies später darin auch die Beryllerde nach und fand in einem andern schwarzen Mineral von Ytterby, dem Yttrotantalit, die Yttererde in Verbindung mit der von ihm entdeckten Tantalsäure. Sodannn fand BERZELIUS (3) neben der Yttererde auch Ceroxyd, und MOSANDER (4) bewies durch ausführliche Untersuchungen, dass die bis dahin als einheitlicher Körper angesehene Yttererde [so von BERLIN (5) in seiner Arbeit über Ytterverbindungen] in Wahrheit aus mehreren Oxyden bestehe. Durch wiederholte partielle Fällungen der Yttererdelösungen mittelst Ammoniaks oder mittelst sauren Kaliumoxalats hatte er drei verschiedene Oxyde dargestellt, die mit den von dem Fundorte Ytterby abgeleiteten Namen Yttererde, Terbinerde und Erbinerde bezeichnet werden. Von diesen war die Erbinerde die schwächste Base. Die Ytter- und Erbinerdesalze waren farblos, die Terbinsalze roth. Das Erbiumoxyd war gelb und sein Sulfat gab mit Kaliumsulfat ein wenig lösliches Doppelsalz.

BERLIN (6) versuchte im J. 1860 diese drei Oxyde der Yttererde von einander zu trennen. Er bediente sich dazu einer seitdem oft benutzten Methode, indem er die Nitrate durch Wärme theilweise zersetzte und den Rückstand mit Wasser auslaugte. Auf diese Weise erhielt er nur zwei Oxyde und nannte das am wenigsten basische Erbinerde, obgleich dasselbe rosa gefärbte Salze lieferte, eine Eigenschaft der Terbinerde MOSANDER's. Die Bezeichnung Erbinerde für das die rothen Salze bildende Oxyd ist seit jener Zeit beibehalten worden. Die

*) 1) GADOLIN, Kgl. Sved. Vetenskäb. Akad. Handlingar 174, pag. 137; vergl. auch die Aufsätze CLEVE's in FREMY's Encyclopédie chimique. T. III. 2) EKEBERG, Kgl. Sv. Vetenskab. Akad. Handlingar 1802, pag. 68. 3) BERZELIUS, Afhandlingar i Fysik, Kemi, og Mineralogi IV, pag. 217 (1825); auch Lehrbuch 5. Aufl. Bd. II. 4) MOSANDER, Journ. prakt. Ch. 30, pag. 27. 5) BERLIN, Kgl. Sv. Vetenskab. Akad. Handlingar 1835, pag. 209. 6) BERLIN, Förhandlingar vid naturforkaranmötet i Kjöbenhave 1869, pag. 448. 7) BAHR u. BUNSEN, Ann. 137, pag. 1 (1866). 8) CLEVE u. HÖGLUND, Bull. soc. chim. (2) 18, pag. 193 u. 289; Ber. 6, pag. 1467 (1873). 9) LAWRENCE, SMITH, Compt. rend. 87, pag. 146 u. 831. 10) MARIGNAC, Arch. soc. phys. et nat. (3) III, pag. 413 (1880). 11) DELAFONTAINE, Compt. rend. 87, pag, 600; Arch. soc. phys. et nat. 61, pag. 273 (1878). 12) SORET, Compt. rend. 89, pag. 478 u. 521; 91, pag. 378 (1880). 13) CLEVE, Compt. rend. 89, pag. 478 u. 708. 14) ROSCOE, Ber. 15, pag. 1274 (1882). 15) MARIGNAC, Compt. rend. 87, pag. 578 (1878). 16) NILSON, Compt. rend. 88, pag. 645; 91, pag. 118. 17) CLEVE, Compt. rend. 89, pag. 706; 91, pag. 381. 18) DELAFONTAINE, Compt. rend. 87, pag. 632. 19) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 88, pag. 322; 89, pag. 212. 20) AUER VON WELSBACH, Monatsh. f. Chem. 4, pag. 630. 21) DELAFONTAINE, Arch. soc. phys. et nat. 1866, pag. 112; Ann. 134, pag. 109. 22) HUMPIDGE u. BURNEY, Chem. Soc. J. Trans. 35, pag. 11. 23) THALÉN, Compt. rend. 91, pag. 45, 326, 376. 24) WALLROTH, Kgl. Sv. Vetenskab. Akad. Förhandlingar 1883, No. 3, pag. 40.

zwischen den beiden Extremen liegenden Fractionen gaben BERLIN immer nur Erbin- und Yttererde.

Im J. 1866 untersuchten BAHR und BUNSEN (7) die Nitrate der Yttererde von neuem. Sie modificirten etwas die Methode BERLIN's. Wenn man das Erhitzen der Nitrate, kurz nachdem die Entwicklung rother Dämpfe begonnen hat, unterbricht, so erhält man eine glasartige Masse, die mit siedendem Wasser eine klare Lösung giebt. Beim Erkalten dieser Lösung, zu deren Herstellung man die eben hinreichende Menge Wasser genommen hat, scheiden sich Krystalle basischer Salze aus. Bei weiter fortgesetzter Zersetzung der Nitrate ist die entstandene teigige Masse zum Theil unlöslich. Durch fractionirte Krystallisation der basischen Salze erhielten BAHR und BUNSEN zwei deutlich verschiedene Körper, Verbindungen der Yttererde und der Erbinerde (BERLIN's Erbin), welche letztere rothe Salze gab; die dritte Erde MOSANDER's wurde nicht gefunden.

CLEVE und HÖGLUND (8) stellten im J. 1873 eine Anzahl von Salzen der Yttererde und der Erbinerde dar; auch sie fanden nicht die dritte Erde MOSANDER's.

LAWRENCE SMITH (9) hat im J. 1878 in dem Samarskit von Nord-Carolina ein Oxyd entdeckt, dessen Metall er Mosandrum genannt hat. MARIGNAC sprach darauf die Meinung aus (10), dass dies Oxyd das dritte von MOSANDER angegebene Oxyd sei. Auch DELAFONTAINE (11), der entgegen den Untersuchungen von BERLIN, BAHR und BUNSEN und von CLEVE die Existenz der drei MOSANDERschen Erden aufrecht erhalten hatte, hat das Mosandrumoxyd für die dritte Erde MOSANDER's erklärt. Diese hat nun den Namen Terbinerde erhalten. Dieselbe scheint nicht mit der Erbinerde MOSANDER's identisch zu sein, ist übrigens noch nicht im Zustande der Reinheit dargestellt worden.

Inzwischen brachte einerseits MARIGNAC, andererseits DELAFONTAINE Gründe für das Vorhandensein noch anderer Oxyde in der Yttererde herbei. Letzterer glaubte in den zwischen der Ytter- und Terbinerde liegenden Fractionen ein neues Oxyd gefunden zu haben, das er Philippin nannte, welches besonders durch die Krystallisation des ameisensauren Salzes und durch einen Absorptionsstreifen im Blau des Spectrums charakterisirt erschien. Später erkannte er, dass diese Bande einem Oxyd angehört, welches von SORET (12) als X und von CLEVE (13) als Holmin bezeichnet worden war. ROSCOE (14) zeigte, dass das Philippin ein Gemisch von Yttererde und Terbinerde war.

MARIGNAC hatte bei seinen Untersuchungen über die Terbinerde ein gelbes Oxyd gefunden, dessen Spectrum von SORET (12) untersucht wurde und das dieser X nannte.

Um das Philippin DELAFONTAINE's zu untersuchen, erhitzte MARIGNAC (15) das salpetersaure Salz der Erbinerde bis zur Bildung basischer Salze. Er fand in der That, dass die bis dahin als homogen angesehene Erbinerde sich in zwei Oxyde spalte. Er isolirte ein neues weisses Oxyd, welches farblose Salze liefere und das er Ytterbinerde nannte. Später, im J. 1879, hat NILSON (16) mit grössern Mengen von Erbinerde die Versuche MARIGNAC's wiederholt und noch ein Oxyd, die Scandinerde, entdeckt.

Um die wahre Erbinerde, die ein ganz eigenthümliches Absorptionsspectrum liefert, zu isoliren, hat CLEVE (17) eine genaue Untersuchung der Erbinerde ausgeführt und dabei gefunden, dass nach Abscheidung des Ytterbins und des Scandins der Rückstand noch in drei Oxyde gespalten werden kann, die er Thulin-, Erbin- und Holminerde genannt hat.

SORET (12) hat dann durch Untersuchung der betreffenden Spectra nachgewiesen, dass das Holmin CLEVE's sein X sei.

Dazu kommt noch, dass im J. 1878 DELAFONTAINE (18) in dem unreinen aus dem Samarskit gewonnenen Didym in Folge der Beobachtung neuer Absorptionsstreifen auf ein neues Element schloss, das er Decipium nannte. Später hat LECOQ DE BOISBAUDRAN (19) aus dem Samarskit ein Oxyd isolirt, dessen Spectrum charakteristische Absorptionsstreifen zeigte und das er Samarium nannte. Im J. 1880 beschrieb MARIGNAC (10) zwei neue Oxyde, welche die Terbinerde begleiten und die er vorläufig $Y\alpha$ und $Y\beta$ nannte. Das Spectrum von $Y\beta$ war identisch mit dem des Samariums. Neuerdings hat DELAFONTAINE mitgetheilt, dass sein Decipium aus zwei Metallen bestehe, das eine giebt das Absorptionsspectrum des Samariums, für das andere von diesem verschiedene Metall behält er den Namen Decipium bei. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieses Metall das $Y\alpha$ MARIGNAC's ist.

Als Resultat dieser schwierigen und verwickelten Untersuchungen ergiebt sich also, dass der früher als Yttererde bezeichnete Körper ein Gemisch ist von eigentlicher Yttererde, Terbinerde, Holminerde, eigentlicher Erbinerde, Thulinerde, Ytterbinerde, Scandinerde und eventuell noch Samarinerde und Decipinerde.

Von diesen Oxyden sind Terbin-, Holmin-, Thulin- und Decipinerde noch nicht rein dargestellt worden.

Zur Darstellung von Erbiumverbindungen bedient man sich am besten des Gadolinits. Das fein gepulverte Mineral wird durch Salzsäure oder Königswasser in der Wärme vollkommen zersetzt. Die Masse wird zur Trockne gebracht, um die Kieselsäure in unlöslichen Zustand überzuführen. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag besteht aus den Oxalaten sämmtlicher Gadolinitmetalle und des Calciums, in Lösung bleiben Thonerde, Beryllerde und Eisen. Derselbe wird durch Glühen zersetzt und die Oxyde werden in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird bis zur Syrupdicke eingedampft, sodann wird Wasser zugesetzt und Kaliumsulfat bis zur Sättigung eingetragen. Dadurch scheiden sich die Ceritmetalle als Sulfate in Doppelverbindung mit Kaliumsulfat aus. Die Lösung enthält Erbium und die verwandten Metalle. Dieselben werden als Oxalate gefällt. Diese werden in Oxyde und weiter in Nitrate verwandelt. Die genaue Trennnng der Nitrate ist sehr schwierig sicher zu erreichen. Sie wird am besten nach der oben erwähnten Methode von BUNSEN nnd BAHR ausgeführt, die wesentlich darauf beruht, dass das Erbiumnitrat sich in der Hitze leichter als das Yttriumnitrat unter Bildung von basischem Salz zersetzt und dasselbe schwer löslich ist, während basisches Yttriumnitrat namentlich von einer noch neutrales Salz enthaltenden Lösung reichlich gelöst wird. Man erhitzt das Nitratgemenge in einer Platinschale, bis die ersten rothen salpetrigen Dämpfe auftreten und verfährt weiter, wie oben angegeben. Es scheiden sich aus der wässrigen Lösung zunächst Krystallisationen ab, die arm an Yttererde oder frei davon sind. Dieselben werden wiederum nach dem angegebenen Verfahren behandelt so lange, bis das aus der Lösung gefällte Oxalat beim Glühen stets dieselbe Menge Oxyd liefert. Auch ist es nothwendig, die verschiedenen Fractionen im Spectroskop zu untersuchen. Scandinerde scheidet sich zunächst aus, dann folgen Ytterbin-, Thulin-, Erbin- und Holminerde. Die Lösungen, welche die Absorptionsstreifen der drei letzten Oxyde nicht mehr zeigen dürfen, enthalten Didym, Lanthan, Samarium, Decipium, Terbium und vornehmlich Yttrium.

AUER VON WELSBACH (20) hat dies Verfahren in sofern abgeändert, als er die Nitrate nicht durch Erhitzen zersetzt, sondern die siedende neutrale Lösung derselben mit den in Wasser suspendirten Oxyden versetzt. Es scheiden sich dann die wenig löslichen basischen Nitrate aus.

Das Erbium ist in metallischem Zustande nicht bekannt.

Das Atomgewicht wurde von DELAFONTAINE (21) (1865) zu 118·7, von CLEVE und HÖGLUND (8) (1873) zu 170·55, von HUMPIDGE und BURNEY (22) (1879) zu 171·33 bestimmt. Diese Zahlen sind aber aus den oben angeführten Gründen nicht richtig. Zuverlässig ist die von CLEVE (15) (1880) mit reinem Material gewonnene Zahl 166·15, welche dem Erbium im periodischen System der Elemente

eine bestimmte Stelle in der 5. Verticalreihe (RH_3) anweist. CLEVE (17) hat das Atomgewicht des Erbiums durch die Synthese des Sulfats aus einer bestimmten Menge Erbinerde bestimmt und in drei Versuchen 166·25, 166·21 und 166 gefunden. Durch Fractionirung des Nitrats wurde die Zahl 166·15 nicht verändert.

Sehr bemerkenswerth ist das spectralanalytische Verhalten der Erbinerde und ihrer Salze. BUNSEN und BAHR haben gefunden, dass die feste nicht flüchtige Erbinerde beim Glühen in der Flamme ein Spectrum mit hellen Streifen liefert. Die Streifen sind so intensiv, dass sie zur Erkennung der Erbinerde dienen können. Die glühende Erbinerde leuchtet mit grünem Licht, und dieser grüne Schein ist eine einfache Folge der Irradation und rührt nicht von leuchtenden Dämpfen her. Dies Verhalten einer festen Substanz, beim einfachen Glühen ein Spectrum mit hellen Streifen zu geben, ist, ausser beim Erbium, neuerdings auch beim Didym und Thulium (THALÉN) (23) und unter Einwirkung elektrischer Entladungen im Vacuum beim Rubin, Diamant und andern Körpern (CROOKES) beobachtet worden. Den hellen Linien des Emissionsspectrums entsprechen dunkle Streifen des Absorptionsspectrums. Nach THALÉN sind im Roth 3 Streifen, davon 1 stark, im Gelb 1, im Grün 2 starke, im Blau 1 starker, im Indigo 1, nach SORET ausser diesen noch je 1 im Blau und Indigo, ferner 4 im Ultraviolet.

Verbindungen des Erbiums.

Erbinerde, Erbiumoxyd, Er_2O_3, ist ein erdiges, unschmelzbares Pulver von reiner rosa Farbe. Das Vol.-Gew. beträgt 8·64, die spec. Wärme 0·065 (NILSON und PETTERSSON), es löst sich schwierig in verdünnten, leicht in concentrirten Säuren.

Die Salze sind mehr oder weniger tief rosa gefärbt, auch deren Lösungen sind roth. Lösungen, die so verdünnt sind, dass sie fast farblos erscheinen, geben noch Absorptionsstreifen im Spectrum.

Erbiumsulfat, $Er_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, bildet glänzende, schön rosarothe Krystalle. 100 Thle. siedenden Wassers lösen 4·73 Thle. des krystallinischen Salzes. Das Vol.-Gew. des wasserhaltigen und wasserfreien Salzes ist 3·180 bezw. 3·678; die spec. Wärme 0·1808 bezw. 0·104 (NILSON u. PETTERSSON).

Das Doppelsalz Erbium-Kaliumsulfat, $Er_2(SO_4)_3$, $K_2SO_4 + 4H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung beider Salze in rothen Krystallen aus, nachdem etwa im Ueberschuss vorhandenes Kaliumsulfat vorher auskrystallisirt ist. Sehr löslich.

Erbium-Ammoniumsulfat, $Er_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$, bildet Aggregate von rothen Krystallnadeln.

Erbiumnitrat, $Er(NO_3)_3 + 5H_2O$, rothe, nicht zerfliessliche Krystalle.

Erbiumselenit, $Er_2Se_4O_{11} + 5H_2O$, die wässrige Lösung von Erbiumnitrat wird durch selenige Säure nicht gefällt. Erst auf Zusatz von Alkohol scheiden sich allmählich kleine Nadeln von obiger Zusammensetzung aus.

Erbium-Natriumpyrophosphat, $ErNaP_2O_7$, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Erbinerde mit Phosphorsalz. Rosa Pulver (WALLROTH) (24).

Erbiumoxalat, oxalsaure Erbinerde, $Er_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$, fällt auf Zusatz von Oxalsäure zu Erbiumsalzlösungen.

Erbiumformiat, ameisensaure Erbinerde, $Er(CHO_2)_3 + 2H_2O$, bildet durch Verdampfen der Lösung glänzende rothe Krystalle oder eine syrupöse Masse.

Platincyanerbium, $Er_2[Pt(CN)_4]_3 + 21H_2O$, bildet sich durch doppelte Zersetzung von Erbiumsulfat und Platincyanbarium. Dunkelrothe, mit rosa Farbe lösliche Krystalle, deren Flächen grünes Licht reflectiren. Bei 150° bildet es ein gelbes Pulver mit $2H_2O$.

Es sind noch andere Erbiumverbindungen beschrieben, so das Fluorid, Chlorid, Oxychlorid, Bromid, allein zu deren Darstellung haben Materialien gedient, die ausser Erbinerde noch andere Erden enthielten; die chemische Beschaffenheit derselben ist also noch nicht sicher festgestellt.

BIEDERMANN.

Erden.*) Unter Erden verstanden die Alchimisten und die Chemiker des vorigen Jahrhunderts feuerbeständige, in Wasser unlösliche Substanzen. BOERHAVE sagt in seinen Elementis chemiae: *Terra est corpus fossile, simplex, durum, friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo, aëre dissolvi non potens* (1).

Nachdem man sich überzeugt hatte, dass einige dieser sogen. Erden doch in Wasser löslich sind, diese Lösungen alkalisch reagiren und durch Säuren neutralisirt werden, unterschied man diese, nämlich Kalkerde, Strontianerde, Baryterde (Schwererde) und Talkerde (Bittererde), als alkalische Erden von den eigentlichen Erden, zu denen am Ende des 18. Jahrhunderts gezählt wurden die Alaunerde (Thonerde), die Kieselerde, die Zirkonerde, die Yttererde und die Glycinerde (Beryllerde).

Bis zu LAVOISIER betrachtete man die Erden als unzerlegbar und rechnete sie zu den Elementen. Auch dieser bleibt in seinem Lehrbuch der Chemie noch dieser Ueberlieferung treu (2), hat aber gleichzeitig die Vermuthung ausgesprochen, dass sie sauerstoffhaltige, den Metallkalken ähnliche Verbindungen seien (3).

Bewiesen wurde diese Ansicht zuerst für die alkalischen Erden durch HUMPHRY DAVY im Jahre 1808, der nach der Zerlegung der Alkalien auch die alkalischen Erden durch den elektrischen Strom zerlegte (4) und so die darin enthaltenen Metalle entdeckte. Die Amalgame derselben waren kurz vorher schon von BERZELIUS und PONTIN dargestellt worden (5).

Von jener Zeit an scheint auch die Zerlegbarkeit der eigentlichen Erden vorausgesetzt worden zu sein und in der That gelang BERZELIUS 1823 die Darstellung des Siliciums (6), im Jahre 1824 die des Zirconiums (7), während WÖHLER in den Jahren 1827 und 1828 die Metalle der Alaunerde, Beryllerde und Yttererde entdeckte (8).

Heute rechnet man zu den alkalischen Erden nur Baryt, Strontian und Kalk, während die Magnesia mit dem Zinkoxyd in eine Gruppe gestellt wird. Da das Beryllium in dieselbe Gruppe gehört, so wird auch die Beryllerde nicht mehr unter den eigentlichen Erden angeführt. Die Kieselerde wird nicht mehr zu den Erden gerechnet, sondern als Oxyd des Metalloids Silicium angesehen, dieselbe Betrachtungsweise kann man auch auf die Zirkonerde anwenden, wie es in manchen Lehrbüchern schon geschieht. Dagegen schliessen sich an die Thonerde und Yttererde noch an die Oxyde von Indium, Gallium, Erbium, Cer, Lanthan und Didym, von Scandium und Ytterbium. LADENBURG.

Ernährung**) (sc. thierische). Das thierische Leben äussert sich, direkt für unsere Sinne wahrnehmbar, fortdauernd in der Production von Wärme — welche

---

*) 1) KOPP, Geschichte der Chemie III, pag. 52. 2) LAVOISIER, Traité élementaire de chimie, seconde édition I, pag. 192. 3) Ibid. I, pag. 195. 4) H. DAVY, Philos. Transactions. 1808, pag. 343. 5) GMELIN, Handbuch d. Chemie, 5. Aufl., II, pag. 125. 6) BERZELIUS, POGG. Ann. 1, pag. 169. 7) BERZELIUS, POGG. Ann. 4, pag. 117. 8) WÖHLER, POGG. Ann. 11, pag. 146; 13, pag. 577 u. 580.

**) 1) REGNAULT u. REISET, Annal. de chim. et phys. (3) 26, pag. 299. 2) TH. FRERICHS, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1848, pag. 469. 3) BIDDER u. SCHMIDT, Die Verdauungssäfte u. der Stoffwechsel, 1852, pag. 292. 4) C. BISCHOFF, Der Harnstoff als Maass des Stoffwechsels, Giessen 1853. 5) C. v. VOIT, Zeitschr. f. Biolog. 2. pag. 307. 6) E. BISCHOFF, Zeitschr. f. Biolog. 3, pag. 321. 7) F. A. FALK, Beiträge zur Physiol., Toxicol. u. Hygiene 1875, pag. 1. 8) PETTENKOFER u. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 2, pag. 478; 5, pag. 369. 9) RUBNER, Zeitschr. f. Biol. 19, pag. 328 u. 357. 10) KEMMERICH, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 2, pag. 75.

dem Thierkörper eine bestimmte Temperatur verleiht, ihn bis zu einem gewissen Grade unabhängig macht von der Temperatur der Umgebung — und in der Production von lebendiger Kraft, welche in Bewegungserscheinungen der verschiedensten Art zu Tage tritt. Diese Lebensäusserungen können nur zu Stande kommen durch chemische Vorgänge, vorwiegend Oxydationsprozesse, bei welchen gebundene Spannkraft in freie übergeht. Der thierische Organismus ist im Stande, diese Spannkräfte eine Zeit lang durch Zersetzung der in ihm selbst enthaltenen kohlenstoffreichen Verbindungen zu liefern unter Ausscheidung von Kohlensäure und Harnstoff (1—8) (Hungerzustand), er gelangt dadurch aber früher oder später in einen Zustand der Verarmung an derartigen Verbindungen, welcher den Fortbestand des Lebens unmöglich macht. Somit ist die Zuführung von Substanzen, welche geeignet sind, die Zersetzung von Körperbestandtheilen zu verhüten oder an Stelle von zersetzter Körpersubstanz zu treten, eine physiologische Nothwendigkeit. Wir nennen derartige Substanzen »Nährstoffe« und verstehen unter »Ernährung« die Summe aller derjenigen Vorgänge, welche dem oben ausgesprochenen Zwecke dienen.

Die Nährstoffe entstammen in letzter Instanz ausschliesslich dem Pflanzenreich, nur die Pflanze vermag Körper mit einem bedeutenden Vorrath an Spannkräften, wie sie der thierische Organismus braucht, in umfangreicher Weise zu bilden.*) Es macht dabei keinen Unterschied, ob die durch die Pflanze erzeugten Stoffe direkt zur Ernährung verwendet werden, wie in der Nahrung der Pflanzenfresser, oder ob sie vorher im Körper eines Thieres eine Umwandlung erfahren haben, wie in der Nahrung der Fleischfresser. Nicht jede von der Pflanze oder dem Thierkörper erzeugte Substanz kann Ernährungszwecken dienen. Sie kann als Nährstoff überhaupt nur dann in Betracht kommen, wenn sie folgenden Bedingungen genügt:

1. sie muss in Wasser oder in den Verdauungssäften löslich sein oder wenigstens durch die Verdauungssäfte des Darmkanals in einen Zustand übergeführt werden können, welcher sie befähigt, durch die Darmwand hindurch zu treten.**) Das Bestehen dieser Möglichkeit hängt, normale Verdauungssäfte

11) FORSTER, Zeitschr. f. Biol. 9, pag. 303. 12) PANUM u. HEIBERG, citirt nach VOIT, Physiol. des allgem. Stoffwechsels, Leipzig 1881, pag. 105. 13) C. v. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 7, pag. 433. 14) ROTH u. LEX, Militärgesundheitspflege, Bd. 2, pag. 527. 15) LIEBIG, Chemische Briefe. 16) C. v. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 8, pag. 385. 17) FORSTER, Zeitschr. f. Biol. 9, pag. 297. 18) ESCHER, Vierteljahresschr. d. naturforsch. Ges. in Zürich, 1876, pag. 36. 19) RUDZKI, Petersburg. med. Wochenschr. 1876, No. 29. 20) OERTMANN, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 15, pag. 369. 21) KEMMERICH, PFLÜGER's Arch. 2, pag. 86. 22) E. BISCHOFF, Zeitschr. f. Biol. 5, pag. 454. 23) WEISKE, Zeitschr. f. Biol. 15, pag. 261. 24) WEISKE, ebendas. 17, pag. 415. 25) ZUNTZ u. BAHLMANN, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiolog. Abthl. 1882, pag. 424. 26) J. MUNK, VIRCHOW's Arch., Bd. 94, pag. 436. 27) C. v. VOIT, Bayer. akad. Sitzungsber. 1883, pag. 401. 28) RUBNER, Zeitschr. f. Biol. 19, pag. 384. 29) DAVILEWSKY, Centralbl. f. med. Wissensch. 1881, No. 26 u. 27. 30) v. RECHENBERG, Journ. f. pr. Chem. N. F., Bd. 22, pag. 1 u. 223. 31) RUBNER, Zeitschr. f. Biol. 19, pag. 382. 32) C. v. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 3, pag. 5. 33) RUBNER, ebendas. 19, pag. 383. 34) RUBNER, ebendas. 19, pag. 536.

*) Dem Thierkörper mangelt die Fähigkeit zur Synthese allerdings nicht vollständig — eines der sichersten Beispiele eines synthetischen Vorganges ist die Bildung des Blutfarbstoffes — die synthetischen Vorgänge treten aber ausserordentlich in den Hintergrund gegenüber den Spaltungs- und Oxydationsprozessen.

**) Dieser Zustand ist nicht immer gleichbedeutend mit »Lösung«, denn die Fette treten zum grössten Theil ungelöst in Form feinster Vertheilung durch die Darmwand.

vorausgesetzt, nicht allein von der chemischen Natur ab, sondern auch von dem Grade der Vertheilung oder, allgemeiner ausgedrückt, von physikalischen Eigenschaften: so ist Fett von hohem Schmelzpunkt, welches bei Körpertemperatur nicht erweicht, kein Nährstoff mehr, weil es unter den im Darm herrschenden Bedingungen nicht in Lösung geht resp. nicht emulgirt werden kann. Dasselbe gilt für hart zusammengetrocknetes Eiweiss, Caseïn etc.;

2. sie muss nach der Resorption für die im Körper stattfindenden chemischen Vorgänge angreifbar sein. Eine Substanz, die den Thierkörper durchläuft, ohne eine Veränderung zu erleiden, kann nie ein Nährstoff sein; so ist z. B. der Mannit kein Nährstoff, trotzdem er chemisch dem Traubenzucker sehr nahe steht;

3. sie darf keine hochoxydirte Verbindung sein, denn eine solche kann nur wenig Spannkraft liefern;

4. sie darf keine giftige Wirkung und überhaupt keine merkliche Einwirkung auf das Nervensystem äussern;

5. sie darf auf die Sinne, namentlich Geruchssinn und Geschmackssinn, nicht offensiv wirken.

Nicht jede Substanz, welche diesen Bedingungen entspricht, ist ein Nährstoff. Ob eine solche Substanz nun auch wirklich nährende Eigenschaften hat, ist nur durch die Erfahrung resp. durch einen Versuch zu entscheiden: wir kennen keine chemischen Merkmale, welche die Unterscheidung eines Nährstoffes von einem Nichtnährstoff theoretisch ermöglicht. So werden z. B. eine Reihe organischer Säuren, wie Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Buttersäure etc. im Organismus oxydirt, bilden also Wärme, allein, wenn man sie einem Thiere giebt, das sich unter bestimmten Ernährungsverhältnissen befindet, so ändert die Zugabe von Säure nichts in seinen Stoffwechselverhältnissen, es verbraucht ebensoviel Fett und Eiweiss, wie vorher. Die Säuren sind folglich keine Nährstoffe, weil sie nicht im Stande sind, bei ihrer Oxydation eine bestimmte Menge Körpersubstanz zu ersetzen resp. die Zerstörung einer bestimmten Menge Körpersubstanz zu verhüten. Diese Eigenschaft lässt sich bisher theoretisch nicht erkennen, sondern nur durch einen Versuch am lebenden Körper. Indessen scheint von chemischer Seite soviel festzustehen, dass nur Körpern von hohem Molekulargewicht ernährende Eigenschaften zukommen.

Welche organischen Stoffe müssen nun dem Körper zur Erhaltung des Lebens fortdauernd zugeführt werden? Die Erfahrung lehrt, dass unsere Nahrung ganz vorwiegend Substanzen aus den drei grossen Gruppen der Fette, Kohlehydrate und Eiweisskörper enthält. Muss die Nahrung nothwendig alle drei Gruppen enthalten?

Ein mit Fett oder Kohlehydraten oder beiden zugleich gefüttertes Thier scheidet fortdauernd Harnstoff aus (Rubner) (9), ebenso, wie ein hungerndes. Dieser kann nur aus dem Eiweissbestand des Organismus selbst stammen, also sind die erwähnten Substanzen nicht im Stande, die Zerstörung von Körpergeweben ganz zu verhüten. Die Nahrung muss vielmehr nothwendig Eiweiss enthalten, weil erfahrungsgemäss unter den im Organismus herrschenden Bedingungen Eiweiss zerfällt. Ueber die Ursachen, welche den Zerfall bewirken, sind wir nicht genauer unterrichtet, wenigstens liegt nur für einen sehr kleinen Theil des erforderlichen Eiweiss die Nothwendigkeit klar zu Tage. Es findet fortdauernd ein geringer Verlust stickstoffhaltiger Substanz statt durch Abstossung der obersten Schichten der Haut, durch Verlust von Haaren, Epithelzellen des Darms, durch Abgabe eiweisshaltiger Secrete, doch ist dieser Verlust

sehr unbedeutend, die Hauptmenge des Stickstoffs verlässt den Körper als Harnstoff, Harnsäure u. s. w. Die Art des zugeführten Eiweiss (Serumalbumin, Eieralbumin, die Eiweisskörper des Fleisches) ist für die Ernährung gleichgültig*) [KEMMERICH (10), FORSTER (11), PANUM und HEIBERG (12)], alle Eiweissarten sind im Stande, die Zersetzung eiweisshaltiger Substanz zu verhüten und aus allen bilden sich die durch den Stoffwechsel zerstörten Gewebsbestandtheile, die Hornsubstanz der Haare, das Ossein des Knochens, die Eiweisskörper des Blutes, das Hämoglobin aufs Neue.**) Dagegen vermag der Leim das Eiweiss der Nahrung nicht zu ersetzen, wenn er demselben auch in manchen Wirkungen nahe kommt (VOIT) (12).

Selbstverständlich liefert auch das Eiweiss bei seiner Zerstörung im Thierkörper freie Spannkräfte, es erhebt sich daher naturgemäss die Frage, ob nicht das Eiweiss allein schon eine zur vollen Ernährung, d. h. zur Erhaltung des Körpers auf seinem Bestande ausreichende Substanz ist. Dieses ist unter gewissen Bedingungen in der That der Fall, im strengen Sinne allerdings nur für die, ihrer Organisation nach auf Fleischnahrung angewiesenen Thiere, z. B. den Hund. Für diesen stellen Eiweisskörper allein, eine gewisse Quantität Wasser und anorganische Salze vorausgesetzt, eine vollkommene Nahrung dar: der Carnivore bedarf des Fettes und der Kohlehydrate nicht, er kann alle seine Bedürfnisse mit vollkommen fettfreiem Muskelfleisch — dem Material, welches das Eiweiss in der am leichtesten zugänglichen Form enthält — bestreiten (VOIT) (13); allerdings sind ziemlich grosse Quantitäten hiervon erforderlich: so braucht ein Hund von 20 Kilo Körpergewicht etwa 1 Kilo Fleisch täglich, wenn dasselbe vollkommen von Fett befreit ist, kaum halb soviel bei Beigabe von etwa 50 Grm. Fett. — Theoretisch ist dieses auch beim Menschen und beim Herbivoren möglich, allein der Verdauungsapparat vermag so grosse Mengen Fleisch nicht zu bewältigen. Der Mensch müsste, um das Bedürfniss an Kohlenstoff zu decken, täglich etwa 2·5 Kilo Fleisch einführen (14), die nicht mehr verdaut werden. Der Mensch ist daher auf eine aus Eiweiss und stickstofffreier Substanz gemischte Nahrung angewiesen.

Es fragt sich, wie sich mit der, für alle Thiere theoretisch vorhandenen und für den Carnivoren auch thatsächlich bestehenden, Möglichkeit der ausschliesslichen Ernährung mit Eiweissstoffen die von LIEBIG in die Ernährungslehre eingeführten Anschauungen vereinigen lassen. LIEBIG (15) war der Ansicht, dass die stickstofffreien Nährstoffe nur zum Zweck der Wärmeproduction eingeführt werden, nicht zum Wiederersatz des Verbrauchten, die stickstoffhaltigen eiweissartigen Nährstoffe dagegen nur zum Ersatz zerstörter Körpergewebe. Er theilte demnach die Nährstoffe in respiratorische und plastische.

Gegen diese Anschauung lässt sich zunächst geltend machen, dass auch die stickstoffhaltigen Eiweisskörper bei ihrem oxydativen Zerfall im Körper Wärme liefern und nothwendig liefern müssen, selbst wenn sie, wie LIEBIG glaubte, hauptsächlich die Muskelkraft liefern, was übrigens wahrscheinlich auch nicht der

*) Vorausgesetzt, dass es leicht resorbirbar ist.

**) Ueber die dabei stattfindenden Vorgänge sind wir noch ganz im Unklaren und müssen es so lange sein, als wir die Constitution der verschiedenen Eiweisskörper nicht kennen; nur soviel können wir wohl bestimmt sagen, dass bei diesen Umwandlungen nicht allein Abspaltungen bestimmter Atomgruppen in Betracht kommen, sondern auch Synthesen aus Bruchstücken des Eiweissmoleküls, mit Sicherheit lässt sich dieses vom Blutfarbstoff behaupten, dessen Molekulargewicht höher ist, wie das des Eiweiss.

Fall ist. Denn der Organismus arbeitet durchaus nicht so vollkommen, dass er die in der organischen Substanz vorhandene gebundene Spannkraft vollständig in mechanische Kraft überführen könnte, ein sehr bedeutender Bruchtheil nimmt stets die Form von Wärme an. Und wir sehen beim Fleischfresser, dass unter Umständen die Eiweisskörper das Bedürfniss an »respiratorischen Mitteln« vollständig decken. In zweiter Linie ist einzuwenden, dass LIEBIG in dem Ausdruck »respiratorische Mittel« die Voraussetzung macht, dass diese Substanzen zum Zwecke der Wärmeproduction eingeführt werden. Dieses mag für die gewöhnlichen Verhältnisse des Thierkörpers zutreffen, es können aber Verhältnisse eintreten — hohe Aussentemperatur und starker Gehalt der umgebenden Luft an Wasserdampf — in denen diese Wärmeproduction sehr unerwünscht ist. Trotzdem sehen wir auch unter diesen Umständen Fett und Kohlehydrate einführen, weil selbst dann Fette (und Kohlehydrate) des Körpers in Zerfall gerathen, und für das Verlorengegangene Ersatz geschafft werden muss. Nach VOIT (16) haben die Fette und Kohlehydrate durchaus nicht die Aufgabe, gerade soviel Wärme zu erzeugen, wie der Körper verloren hat, sie werden vielmehr in erster Linie aufgenommen, um den Verlust von Fett am Körper zu verhüten, von dem sonst ein Theil unter den Bedingungen des Organismus in Zerfall gezogen würde. Die Entstehung von Wärme dabei ist eine secundäre Erscheinung, und es ist nach VOIT sehr wahrscheinlich, dass wir mit Hilfe der Regulationsapparate für die Wärmeabgabe mit weniger Wärme ausreichen könnten, als für gewöhnlich aus der Zersetzung von Substanz in uns entsteht. — Die Fette und Kohlehydrate haben aber auch eine weitere sehr wichtige Wirkung im Organismus, welche in der Eintheilung von LIEBIG nicht zum Ausdruck kommt. Die Beigabe von Fett oder Kohlehydrat beschränkt, wie das oben angeführte Beispiel erläutert, das Bedürfniss an Eiweiss in der Nahrung sehr wesentlich.

Ausser den organischen Substanzen bedarf der Organismus zur vollständigen Ernährung nun noch gewisser anorganischer Substanzen, nämlich Wasser und anorganische Salze.

Die Nothwendigkeit des Wasserersatzes bedarf keiner weiteren Darlegung. Da vom Körper fortdauernd Wasser verdampft und tropfbar flüssig entfernt wird, aus den Kohlehydraten und Fetten andererseits nur geringe Mengen von Wasser im Körper entstehen, so muss es immer aufs Neue ersetzt werden. Nicht so ohne Weiteres einleuchtend ist die Nothwendigkeit einer dauernden Zufuhr von anorganischen Salzen. Man könnte sich vorstellen, dass die anorganischen Bestandtheile immer aufs Neue wieder zur Verwendung gelangen, da sie selbst ja keine Veränderung erleiden, dass somit auch eine von anorganischen Salzen freie Nahrung, sofern sie nur sonst zweckentsprechend ist, zur Erhaltung des Körpers genügen müsste. Bei näherer Ueberlegung leuchtet es indessen ein, dass der Wasserstrom, welcher die Nieren passirt, nothwendig eine gewisse Quantität von Salzen mitführen muss; mindestens dieser Theil wird also aufs Neue immer wieder zugeführt werden müssen. In der That haben die Versuche von FORSTER (17) ergeben, dass das Leben bei einer aschefreien, sonst genügenden Nahrung auf die Dauer nicht bestehen kann. Und zwar sind alle diejenigen Mineralsubstanzen nothwendig, welche constante Bestandtheile der Gewebe und Flüssigkeiten des Thierkörpers darstellen, d. h. Phosphate, Chloride, Carbonate*)

*) Sulfate scheinen im Körper, von Spuren abgesehen, nicht präformirt zu sein, sondern erst beim Veraschen aus dem Schwefel des Eiweiss zu entstehen.

von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Eisen. Für die Erhaltung des Lebens, also auch für die Ernährung, sind die anorganischen Bestandtheile von derselben Dignität, wie die organischen. Dass sie in der Regel nicht als Nährstoffe bezeichnet werden, liegt lediglich daran, dass sie in den als Nahrung verwendeten Gemischen ohnehin genügend vertreten zu sein pflegen, wir also nicht oder doch nur ganz ausnahmsweise besonders für dieselben zu sorgen haben.

Eine kurze Erwähnung verdient noch die Frage, ob zur Ernährung auch die Zufuhr gewisser phosphorhaltiger Körper nothwendig ist, welche im Organismus ausserordentlich verbreitet sind, nämlich des Lecithins und Nucleins (oder richtiger der Lecithine und Nucleine). Dass diese Substanzen durch die Stoffwechselvorgänge zersetzt, demnach ergänzt werden müssen, ist nicht zweifelhaft. In unserer Nahrung sind beide Stoffe in geringer Menge wohl stets als Begleiter der Eiweisskörper vorhanden, wir wissen aber nicht, ob sie unverändert resorbirt werden können: für das Lecithin ist es wahrscheinlich, für das Nuclein nicht. Vielleicht können diese Körper auch synthetisch unter Verwendung phosphorsaurer Salze im Organismus entstehen: eine Zufuhr zum Zweck der Ernährung wäre alsdann nicht erforderlich. —

Wiederholt sind endlich Angaben gemacht, dass durch die Beigabe gewisser stickstoffreicher Zerfallsprodukte des Eiweiss oder bestimmter Amidosäuren eine gewisse Menge Eiweiss in der Nahrung erspart werden könne. Nach ESCHER (18) soll die Beigabe von Tyrosin zu Leim demselben im Organismus die Wirkung des Eiweiss verleihen; nach RUDZKI (19) lebten Kaninchen, mit einem Gemisch von Fett, Stärke und Harnsäure oder Fleischextract gefüttert, länger als mit demselben Gemisch ohne Harnsäure oder Fleischextract. OERTMANN (20) konnte diese Angabe nicht bestätigen und in den Versuchen von KEMMERICH (21) starben mit Fleischextract gefütterte Hunde früher, als vollständig hungernde. Mit Fleischextract und Brot gefütterte Hunde schieden nach BISCHOFF (22) mehr Harnstoff aus, als mit Brot allein gefütterte. Nicht so leicht zu widerlegen erscheinen die Angaben von WEISKE (23, 24) über die *eiweissersparende Wirkung des Asparagins* beim Hammel, denen sich gleichsinnige von ZUNTZ und BAHLMANN (25) für das Kaninchen anschliessen; bei Hunden konnten indessen J. MUNK (26), bei Ratten VOIT (27) eine eiweissersparende Wirkung des Asparagins nicht bemerken.

Weit verwickelter als die qualitative Seite der Ernährungslehre ist die quantitative. Es handelt sich dabei um eine grosse Reihe von Fragen, von denen hier nur einige der wichtigeren angeführt werden können: 1. Nach welchem Verhältniss vertreten sich die einzelnen Nährstoffe unter einander? 2. Kann die Zersetzung einer bestimmten Quantität Körperfett resp. Körpereiweiss durch Zufuhr derselben Gewichtsmenge Fett resp. Körpereiweiss in der Nahrung verhütet werden? 3. Welcher Bruchtheil der Nahrung muss zum Zweck vollkommener Ernährung Eiweiss sein, resp. in welchen Grenzen darf das Verhältniss zwischen Eiweiss und Nichteiweiss schwanken? 4. Wie gross muss die Menge der einzelnen Nährstoffe pro Kilo Körpergewicht in 24 Stunden sein? — Alle diese Fragen können hier nur kurz berührt werden:

1. Fett und Kohlehydrate zusammen können, wie erwähnt, nur vom Fleischfresser entbehrt werden, die *Nahrung des Menschen und des Herbivoren muss mindestens einen von beiden Nährstoffen* enthalten. Der Verdauungsapparat der Herbivoren ist zur Aufnahme grösserer Mengen Fett nicht geeignet, umgekehrt ist der der Carnivoren mehr disponirt zu Fettaufnahmen, kann aber auch Kohlehydrate vertragen. Der Mensch nimmt nach Gewohnheit bald mehr bald weniger Fett auf, doch wird wohl stets die grössere Hälfte des aufgenommenen Kohlenstoffs als Kohlehydrat genossen, die kleinere als Fett. Der vollständige Ausschluss des Fettes ist unzweckmässig, weil die grosse Quantität Kohlehydrate den Verdauungsapparat zu sehr

belastet; wollte man andererseits die Kohlehydrate ganz ausschliessen, so würde der Darmkanal sich unfähig zeigen, die grossen Mengen des erforderlichen Fettes zu resorbiren. Fett und Kohlehydrate vertreten sich nicht in gleichen Gewichtsmengen, nach RUBNER (28) können 100 Thle. Fett der Nahrung ersetzt werden durch 232 Thle. Stärke, 234 Thle. Rohrzucker, 256 Thle. Traubenzucker, 211 Thle. Eiweiss. Diese durch Fütterungsversuche an Thieren gefundenen Zahlen zeigen eine sehr auffallende Annäherung an die von DANILEWSKI (29) und RECHENBERG (30) bestimmte Verbrennungswärmen für die betreffenden Substanzen. Fett gleich 100 gesetzt, ist die Verbrennungswärme von Stärke 221, Rohrzucker 231, Traubenzucker 243, Eiweiss 201. Die stickstofffreien Nährstoffe vertreten sich also unter einander nach den Wärmemengen, welche sie bei ihrer Verbrennung im Organismus zu bilden im Stande sind. Auch das Eiweiss leistet nicht mehr.

2. Büsst der Körper eines Thieres bei einer bestimmten Nahrung täglich eine gewisse Gewichtsmenge von seinem Fett ein, so lässt sich dieser Verlust durch Zufügung der gleichen Gewichtsmenge Fett zur bisherigen Nahrung verhüten: das Fett der Nahrung ist dem Fett des Körpers stofflich gleichwerthig (RUBNER) (31). Dasselbe gilt für die Kohlehydrate der Nahrung, nur dass hiervon entsprechend mehr, rund 2·4 Mal soviel erforderlich ist. — Büsst ein Thier bei einer bestimmten Ernährung mit stickstofffreier Substanz eine gewisse Quantität Eiweiss täglich von seinem Körper ein, so lässt sich dieser Verlust nicht verhüten, indem man nunmehr diese Quantität Eiweiss in der Nahrung zuführt, sondern es ist zur Aufhebung des Verlustes weit mehr Eiweiss erforderlich, mindestens etwa das 2—3 fache. Eine jede Zufuhr von Eiweiss facht zunächst den Zerfall von Eiweiss im Körper an, bis zu einer gewissen Grenze, bei welcher die Zufuhr den Verbrauch deckt, die Ausgabe von Stickstoff in Form von Zerfallsprodukten der Zufuhr in organischer Form gleichkommt: Stickstoffgleichgewicht (VOIT) (32). Die Ursache für dieses eigenthümliche Verhalten ist uns unbekannt, sie liegt nicht in einer verschiedenen Verbrennungswärme des lebenden und todten Eiweiss, es lässt sich vielmehr auf indirektem Wege darthun, dass diese für beide Eiweissarten nicht wesentlich verschieden sind, dass sich somit die Bildung von lebenden, organisirtem Eiweiss aus nicht organisirtem Nahrungseiweiss ohne wesentliche Aufspeicherung von potentieller Energie vollzieht (RUBNER) (33).

3. und 4. Sowohl die absolute Menge der zur Ernährung pro Kilo Körpergewicht erforderlichen Nährstoffe, als auch das erforderliche Verhältniss zwischen Eiweiss und N-freier Nährsubstanz unterliegt den grössten Schwankungen nach Thierspecies, Race (bei den Mastthieren), Alter, ja auch Individuum; in letzter Beziehung ist die Körpergrösse von hervorragendem Einfluss: mit der Zunahme des Körpergewichts nimmt die pro Kilo erforderliche Nahrungsmenge ab. Dieses Gesetz beherrscht auch die Grösse des Nahrungsbedürfnisses innerhalb verschiedener Thierklassen, offenbar in Zusammenhang damit, dass grosse Thiere relativ weniger Körperoberfläche haben, also auch geringeren Wärmeverlust erleiden (RUBNER) (34). E. SALKOWSKI.

Essigsäure,*) Methylcarbonsäure oder Methylameisensäure *(Acidum aceticum, acide acétique, acetic acid)*, $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot COOH$, die als wesentlichster Bestand-

*) 1) WANKLYN, Ann. Chem. 111, pag. 234. 2) FRÖLICH, Ann. 202, pag. 294. 3) FRANKLAND, KOLBE, Ann. 65, pag. 298. 4) BERTHELOT, Compt. rend. 70, pag. 256. 5) PERSOZ, Ann. 33, pag. 181. 6) DUMAS, Ann. chim. (2) 73, pag. 92; Journ. pr. Chem. 21, pag. 260. 7) LIEBIG, POGG. Ann. 24, pag. 285; 1, pag. 223. 8) KOLBE, Ann. 69, pag. 279. 9) KOLBE, KEMPF, Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 46. 10) BOURGOÏN, Compt. rend. 65, pag. 998. 11) KOPP, Geschichte der Chemie, 1847, 4, pag. 332. 12) MOHR, Jahresber. 1873, pag. 533. 13) Ders., N. Rep. Pharm. 22, pag. 32. 14) KRÄMER, GRODZKI, Ber. 11, pag. 1356. 15) MELSENS, Ann. 52, pag. 274. 16) RÜDORFF, Ber. 3, pag. 390. 17) ZANDER, Ann. 224, pag. 60. 18) LANDOLT, Ann. Suppl. 6, pag. 129. 19) LINNEMANN, Ann. 160, pag. 216. 20) GRIMAUX, Compt. rend. 76, pag. 486. 21) OUDEMANS, Jahresber. 1866, pag. 300. 22) PETTERSSEN, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 301. 23) BINEAU, Ann. chim. (3) 18, pag. 226. 24) CAHOURS, Compt. rend. 19, pag. 771. 25) DUMAS, Ann. 27, pag. 138. 26) BINEAU, Ann. 60, pag. 158. 27) HORSTMANN, Ann. Suppl. 6, pag. 51. 28) BERTHELOT, OGIER, Ber. 15, pag. 2352. 29) PERSOZ, Ann. chim. (2) 63, pag. 339. 30) ST. CLAIRE-DEVILLE, Jahresber. 1860, pag. 33. 31) NAUMANN, Ann. 155, pag. 325. 32) BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 24. 33) LIEBERMANN, Ber. 10, pag. 866. 34) PETIT,

theil der verschiedenen Essigsorten wohl am längsten bekannte Säure *(Acidum = Acetum)*, und jedenfalls die wichtigste und am besten studirte unter den sogen.

Jahresber. 1872, pag. 866. 35) HELL, MÜHLHÄUSER, Ber. 12, pag. 734. 36) STEINER, Ber. 7, pag. 184. 37) HELL, MÜHLHÄUSER, Ber. 11, pag. 244. 38) CAHOURS, Compt. rend. 63, pag. 14. 39) BERTHELOT, Ann. chim. (3) 33, pag. 295. 40) LOSSEN, Ann. 148, pag. 174. 41) BERTHELOT, Jahresber. 1867, pag. 345. 42) ETARD, Ber. 10, pag. 236. 43) MUSPRATT-STOHMANN, Ber. 2, pag. 522. 44) R. WAGNER, Chem. Technologie, 1875, pag. 654. 45) PAYEN-ENGLER, Techn. Chem. 1870, pag. 482. 46) PASTEUR, Bull. soc. chim. 1861, pag. 94; Jahresber. 1861, pag. 726; Compt. rend. 55, pag. 28. 47) v. KNIERIEM, MEYER, Chem. Centralblatt 1873, pag. 666. 48) BRETON-LAUGIER, Ann. chim. (4) 23, pag. 331; DINGLER's polyt. Journ. 20, pag. 67. 49) PFUND, DINGLER's polyt. Journ. 211, pag. 280 u. 367. 50) DINGLER's polyt. Journ. 190, pag. 314; 123, pag. 240. 51) ASSMUSS, Die trockne Destillation des Holzes, 1867. 52) LUNGE, DINGL. polyt. Journ. 180, pag. 142. 53) GILLOT, ibid. 188, pag. 188. 54) AUTIER, ibid. 161, pag. 102. 55) VÖLKEL, ibid. 82, pag. 49; 124, pag. 434. 56) CHRISTL, ibid. 124, pag. 375; 209, pag. 449. 57) RICHTER, ibid. 182, pag. 174. 58) WITZ, ibid. 214, pag. 312. 59) MOHR, Zeitschr. f. anal. Chem. 1874, pag. 322. 60) THOMSON, Thermochem. Unters. I, pag. 270. 61) THOMSON, ibid. I, pag. 308. 62) LIEBIG, Ann. 71, pag. 355. 63) DIBBITS, Ber. 5, pag. 820. 63a) RIBAN, Ber. 15, pag. 247. 64) GMELIN, organ. Chem. 1, pag. 631 ff. 65) LEGRAND, Ann. 17, pag. 37. 66) MELSENS, Ann. 52, pag. 274. 67) LESCOEUR, Jahresber. 1874, pag. 558. 68) GRANDJEAU, Jahresber. 1863, pag. 184. 69) RÜDORFF, Jahresber. 1869, pag. 57. 70) JEANELL, Jahresber. 1866, pag. 303; BAUMHAUER, Jahresber. 1868, pag. 41. 71) REISCHHAUER, Ann. 115, pag. 116. 72) BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 975. 73) VILLIERS, Bull. soc. chim. 29, pag. 153. 74) Ibid. 30, pag. 153. 75) LESCOEUR, Jahresber. 1875, pag. 508. 76) KÜNDIG, Ann. 105, pag. 277. 77) BERTHOLLET, Jahresber. 1875, pag. 507. 77a) TROOST, Ber. 15, pag. 1078. 78) LUTSCHAK, Ber. 5, pag. 30. 79) E. MAYER, Jahresber. 1856, pag. 487. 80) OUDEMANS, Jahresber. 1858, pag. 282. 81) SCHEURER-KESTNER, Jahresber. 1863, pag. 257. 82) Ders., Jahresber. 1861, pag. 307; 1862, pag. 193. 83) WIEDEMANN, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 161. 84) BERTHELOT, Méc. chim. II, pag. 297. 85) SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 434. 86) SCHIFF, Ann. 124, pag. 168. 87) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1865, pag. 221; 1866, pag. 501. 88) CRUM, Ann. 89, pag. 156. 89) TISSIER, Jahresber. 1858, pag. 282. 90) CZUDNOWICZ, Jahresber. 1861, pag. 187. 91) ERK, Jahresber. 1870, pag. 324. 92) THOMSEN, Ber 6, pag. 712. 93) CZUDNOWICZ, Jahresber. 1860, pag. 129. 94) DAMOUR, Ann. 101, pag. 365. 95) OUDEMANS, Jahresber. 1868, pag. 29. 96) WÖHLER, Ann. 29, pag. 63. 97) CARIUS, Ann. 125, pag. 87. 98) PLÖCHL, Ber. 13, pag. 1645. 99) SCHINDLER, Arch. Pharm. (2) 41, pag. 129. 100) LÖWE, Journ. pr. Chem. 98, pag. 385. 101) HANDL, Jahresber. 1859, pag. 325. 102) WILLM, ibid. 1885, pag. 254. 103) LESCOEUR, Bull. soc. chim. 24, pag. 516. 104) WÖHLER, Ann. 17, pag. 137. 105) HARTLEY, Jahresber. 1874, pag. 97. 106) VILLIERS, Bull. soc. chim. 30, pag. 177. 107) BERZELIUS, POGG. Ann. 2, pag. 233. 108) SCHIFF, Ann. 123, pag. 43. 109) RAMMELSBERG, Jahresber. 1855, pag. 15 u. 503. 110) EHRMANN, Ann. 12, pag. 92. 111) BORODIN, Ann. 119, pag. 123. 112) BIRNBAUM, Ann. 152, pag. 111. 113) GARROT, STROMEYER, in GMELIN's organ. Chem. 1, pag. 660. 114) HIRZEL, Jahresber. 1851, pag. 437. 115) PALM, ibid. 1862, pag. 220. 116) JOHNSTON, Philosoph. Tr. 1839, pag. 116. 117) CLAUS, Jahresber. 1860, pag. 213. 118) PÉLIGOT, Ann. 41, pag. 149. 119) WESELSKY, Jahresber. 1858, pag. 282. 120) WERTHEIM, BERZ. Jahresber. 24, pag. 212. 121) CAHOURS, Jahresber. 1850, pag. 493. 122) KOPP, Ann. 55, pag. 181. 123) HENRY, Ber. 6, pag. 739. 124) MALAGUTI, Ann. 32, pag. 47. 125) CLOËZ, Ann. 60, pag. 259. 126) GRIMEAUX, Ber. 7, pag. 736. 127) MARKOWNIKOW, Ber. 6, pag. 1177; PABST, Bull. soc. chim. 33, pag. 350. 128) LIEBIG, Ann. 30, pag. 144. 129) GMELIN, organ. Chem. 1, pag. 782. 130) DEMARÇAY, Jahresber. 1873, pag. 515. 131) SCHÜTZENBERGER, Ber. 6, pag. 71. 132) SCHILLERUP, Ann. 111, pag. 129. 133) LINNEMANN, Ann. 161, pag. 193. 134) FRIEDEL, Ann. 124, pag. 327. 135) PIERRE, PUCHOT, Ann. 163, pag. 282. 136) LIEBEN, Ann. 150, pag. 112. 137) BUTLEROW, Ann. 144, pag. 7. 138) LIEBEN, ROSSI, Ann. 159, pag. 74. 139) SCHORLEMMER, Jahresber. 1866, pag. 527. 140) SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 269. 141) WÜRTZ, Ann. 129, pag. 367. 142) SAYTZEW,

organischen Säuren, das zweite Glied der Reihe der sogen. fetten Säuren (s. d.), wurde aus dem schon im frühesten Alterthum durch Säuern des Weines darge-

---

Ann. 175, pag. 366. 143) Flavitzky, Ann. 179, pag. 348. 144) Zincke, Franchimont, Ann. 163, pag. 197. 145) Lieben, Ann. 178, pag. 20. 146) Cross, Ann. 189, pag. 4. 147) Zincke, Ann. 152, pag. 2. Bouis, Jahresber. 1855, pag. 526. 149) Dollfus, Ann. 131, pag. 284. 150) Kessel, Ber. 11, pag. 2114. 151) Brühl, Ann. 200, pag. 179. 152) Geuther, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 128. 152b) Pinner, Ber. 16, pag. 1654. 153) Clark, Ber. 16, pag. 1227. 154) Gal, Étard, Ber. 9, pag. 444. 155) Gerhard, Ann. 87, pag. 151. 156) Kanonnikow, Saytzew, Ann. 185, pag. 192. 157) Berthelot, Longuinine, Jahresber. 1861, pag. 128. 158) Gal, Ann. chim. (3) 66, pag. 187. 159) Schützenberger, Jahresber. 1861, pag. 438. 160) Laurence, Jahresber. 1872, pag. 492. 161) Friedel, Ladenburg, Ann. 145, pag. 174. 162) Friedel, Craffts, Jahresber. 1866, pag. 491. 163) Bertrand, Bull. soc. chim. 33, pag. 253. 164) Schützenberger, Ann. 120, pag. 113; Jahresber. 1862, pag. 240. 165) Schützenberger, Jahresber. 1868, pag. 503. 166) Aronheim, Ber. 12, pag. 26. 167) Schützenberger, Ann. 123, pag. 271. 168) Tommasi, Ber. 7, pag. 826. 169) Menschutkin, Ann. 133, pag. 317. 170) Menschutkin, Ann. 136, pag. 254. 171) Kämmerer, Ann. 131, pag. 170. 172) Brodie, Jahresber. 1863, pag. 317. 173) Kanonnikow, Jahresber. 1874, pag. 546. 174) Ritter, Ann. 95, pag. 208. 175) Hanriot, Ann. chim. (5) 17, pag. 83. 176) Guthrie, Ann. 103, pag. 335. 177) Hübner, Ann. 120, pag. 334. 178) Claisen, Shadwell, Ber. 11, pag. 620 u. 1563. 179) Miquel, Ann. chim. (5) 11, pag. 295. 180) Dumas, Compt. rend. 25, pag. 657. 181) A. W. Hofmann, Ber. 15, pag. 981. 182) Schulze, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 512. 183) Bukton, Hofmann, Ann. 100, pag. 129. 184) Wallach, Ber. 8, pag. 304. 185) Strecker, Ann. 103, pag. 321. 186) Frankland, Jahresber. 1857, pag. 419. 187) Würtz, Ann. 76, pag. 334; 88, pag. 315. 188) Tawildarow, Ber. 5, pag. 740. 189) Gautier, Ann. 150, pag. 187. 190) Linnemann, Jahresber. 1869, pag. 603. 191) Wichelhaus, Ber. 3, pag. 847. 192) Ostwald, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 1. 193) A. W. Hofmann, Ber. 14, pag. 2729. 194) Ders., Ber. 15, pag. 407. 195) Ders., Ber. 15, pag. 765. 196) Jaquemin, Vosselmann, Jahresber. 1859, pag. 354. 197) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 196. 198) Wallach, Ber. 12, pag. 1062. 199) Kekulé, Linnemann, Ann. 123, pag. 278. 200) Ulrich, Ann. 109, pag. 272. 201) Michler, Ber. 7, pag. 1312. 202) Beckmann, Journ. pr. Chem. (2) 17, pag. 461. 203) Bunge, Ber. 3, pag. 297. 204) Bernthsen, Ber. 10, pag. 38. 205) A. W. Hofmann, Ber. 11, pag. 339. 206) Norton, Tcherniak, Bull. soc. chim. 30, pag. 106. 207) R. Hoffmann, Ann. 102, pag. 1. 208) Gal, Jahresber. 1862, pag. 239. 209) Henry, Ann. 156, pag. 176. 210) H. Müller, Jahresber. 1864, pag. 313. 211) Buchmann, Ber. 4, pag. 340 u. 863. 212) Heintz, Jahresber. 1861, pag. 440. 213) Schreiber, Journ. pr. Chem. (2) 13, pag. 436. 214) Kekulé, Ann. 105, pag. 286. 215) Conrad, Ann. 188, pag. 218. 216) Schreiner, Ann. 197, pag. 8. 217) Mulder, Bremer, Ber. 11, pag. 1958. 218) Wilde, Ann. 130, pag. 372. 219) Gal, Jahresber. 1864, pag. 320. 220) Menschutkin, Jahresber. 1871, pag. 728. 221) Steiner, Ber. 8, pag. 1179. 222) Geuther, Jahresber. 1864, pag. 316. 223) Wallach, Ann. 173, pag. 295. 224) Ders., Ber. 10, pag. 477, 1526, 2123. 225) Pinner, Fuchs, Ber. 10, pag. 1066. 226) Wallach, Ann. 184, pag. 28. 227) Ders., Ber. 13, pag. 517. 228) Kolbe, Ann. 54, pag. 182. 229) Clermont, Ann. 161, pag. 127. 230) Ders., Ber. 9, pag. 191. 231) Henry, Ber. 12, pag. 1844. 232) Dumas, Ann. 32, pag. 101. 233) Clermont, Jahresber. 1871, pag. 550; 1872, pag. 496; 1873, pag. 535. 234) Malaguti, Ann. chim. (3) 16, pag. 57. 235) Gal, Jahresber. 1873, pag. 536. 236) Friederici, Ber. 11, pag. 1971. 237) Claisen, Antweiler, Ber. 13, pag. 1936. 238) Clermont, Bull. soc. chim. 30, pag. 505. 239) Cloëz, Ann. chim. (3) 17, pag. 309. 240) Urech, Hell, Ber. 13, pag. 531. 241) Perkin, Duppa, Ann. 108, pag. 106. 242) Demole, Ber. 11, pag. 316. 243) Gal, Ann. 132, pag. 179. 244) Naumann, Ann. 129, pag. 260. 245) Hübner, Ann. 131, pag. 68. Kessel, Ber. 11, pag. 2116. 247) Perkin, Duppa, Ann. 110, pag. 115. 248) Remi, Ber. 8, pag. 695. 249) Schäffer, Ber. 4, pag. 368. 250) Petriew, Ber. 8, pag. 730. 251) Weidel, Gruber, Ber. 10, pag. 1148. 252) Steiner, Ber. 8, pag. 1174. 253) Neumeister, Ber. 15, pag. 602. 254) Perkin, Duppa, Ann. 112, pag. 125. 255) Claesson, Ber. 10, pag. 1349. 256) Preibisch,

stellten Weinessig zuerst von GEBER durch Destillation in reinerem, wenn auch sehr verdünnten Zustande, darauf von BASILIUS VALENTINUS im 15. Jahrhundert als Destillat des Grünspans in etwas concentrirterer Form erhalten. STAHL lehrte sodann (1702) die Darstellung einer noch stärkeren und vor allem reineren Säure durch Destillation der essigsauren Alkalien mit Vitriolöl, aus welcher LOWITZ erst 1789 durch wiederholtes Fraktioniren die wasserfreie, krystallisirte Säure, den sogen. Eisessig gewann.

Die Essigsäure ist in der organischen Natur weit verbreitet, wenn auch, primär gebildet, meist nur in geringer Menge. In einigen pflanzlichen und in zahlreicheren thierischen Flüssigkeiten (z. B. Schweiss, Harn u. s. w.) findet sie sich im freien Zustande; häufiger, wenigstens in Pflanzen, in Form von Salzen, und zwar besonders als Kalk- oder Kalisalz, und endlich, wohl am reichlichsten, in Verbindung mit einwerthigen Alkoholen und Glycerin in vielen Aetherarten und ätherischen Oelen. Weit häufiger tritt sie aber als secundäres Zersetzungsprodukt organischer Stoffe auf, so bei der Fäulniss der Eiweisskörper, bei der Gährung von Zucker, Glycerin u. s. w. unter bestimmten Verhältnissen, und vor Allem bei der trocknen Destillation zahlreicher, besonders sauerstoffreicher Produkte, wie der Kohlehydrate. Endlich entsteht sie bei der Oxydation zahlreicher Verbindungen: so vor Allem des Weingeistes und des hierbei als Zwischenprodukt auftretenden Aldehyds, aber auch der Alkohole von höherem Molekulargewicht, sowie der Ketone und der complicirter zusammengesetzten Fettsäuren, überhaupt, wie es scheint, aller derjenigen Substanzen, welche mindestens eine Methylgruppe in direkter Verbindung mit Kohlenstoff, also den Complex CH_3 — C enthalten. Von diesen gehen wieder die gleich der Essigsäure nur 2 At. Kohlenstoff enthaltenden Körper Acetaldehyd, $CH_3 \cdot CHO$, und Aethylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2OH$, durch freiwillige Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre glatt in Essigsäure über; die andern Substanzen liefern sie nur durch mehr oder minder starke Oxydationsmittel (Chromsäure, chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, Salpetersäure, übermangansaures Kali u. s. w.), während zugleich mindestens noch ein zweites Oxydationsprodukt entsteht. Körper, welche, wie z. B. Glycerin, Weinsäure oder Zucker, kein Methyl enthalten, geben, mit Ausnahme des Acetylens, bei der Oxydation auf nassem Wege überhaupt keine Essigsäure. Dagegen entsteht sie durch die Einwirkung schmelzenden Aetzkalis auf die meisten sogen. ungesättigten Verbindungen, z. B. Acrylsäure, Oelsäure, Zimmtsäure, und daher auch aus solchen gesättigten Verbindungen, welche, wie die oben erwähnten, durch das Erhitzen zuerst in ungesättigte verwandelt werden. — Für die Darstellung der Säure im Grossen eignen sich nur zwei Methoden: Oxydation des Weingeistes und trockne Destillation des Holzes; beide werden unter dem Abschnitte »Essig« (pag. 622) ausführlich behandelt werden.

Journ. pr. Chem. (2) 8, pag. 316. 257) FORCRAND, Bull. soc. chim. 31, pag. 536. 258) KOLBE, MÜLLER, Ann. 131, pag. 348 u. 350. 259) MEVES, Ann. 143, pag. 201. 260) VAN T'HOFF, Ber. 7, pag. 1383 u. 1571. 261) CLAESSON, Ber. 10, pag. 1347. 262) HEINTZ, Ann. 136, pag. 223. 263) LIEBERMANN, LANGE, Ber. 12, pag. 1594. 264) VOLHARD, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 6. 265) NENCKI, ibid. (2) 16, pag. 1. 266) MELSENS, Ann. 52, pag. 276. 267) BAUMSTARK, Ann. 140, pag. 81. 268) COLLMANN, Ann. 148, pag. 109. 269) HEMILIAN, Ann. 168, pag. 145. 270) ANDREASCH, Ber. 13, pag. 1425. 271) RATHKE, Ann. 161, pag. 166. 272) SIEMENS, Ber. 6, pag. 659. 273) CLAISSON, Bull. soc. chim. 23, pag. 447. 274) CLAISSON, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 223. 275) LETTS, Jahresber. 1878, pag. 683. 276) NENCKI, Ber. 17, pag. 2277.

Die Zusammensetzung der Essigsäure wurde zuerst von BERZELIUS richtig durch die Formel $C_4H_4O_4$ (in alten Aequivalentgewichten: C = 6, H = 1, O = 8) wiedergegeben, und die Säure selbst nach der Radicaltheorie als Oxydhydrat des Radicales Acetyl $C_4H_3O_2 = (C_4H_3O_2)O + HO$ betrachtet, während sie nach der Typentheorie (in neuen Atomgewichten) als acetylirtes Wasser: $\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\Big\} O$ formulirt wurde. Nach Entdeckung der durch Ersatz von Wasserstoff durch Chlor entstehenden Chloressigsäuren durch DUMAS hielt sie BERZELIUS für eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure. Erst durch KOLBE's bahnbrechende Untersuchungen wurde die richtige Constitution der Essigsäure ermittelt; derselbe erkannte in dem Radicale Acetyl, C_2H_3O, die beiden näheren Bestandtheile Methyl CH_3 und das Kohlensäureradical Carbonyl, CO, und somit in der Essigsäure ein Derivat der Kohlensäure, $CO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, welches an Stelle eines Hydroxyls, OH, Methyl CH_3, enthält. Dies wird durch die rationelle Formel der Essigsäure $CO\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$ und die Bezeichnung als »Methylcarbonsäure« ausgedrückt. Gleichbedeutend nach neuerer Auffassung ist die Formel $C\begin{matrix} H_3 \\ COOH \end{matrix}$, nach welcher sie als carboxylirtes Grubengas erscheint, und beiden Anschauungen wird die Formel $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ gerecht; sie werden begründet durch die künstliche Bildung der Essigsäure aus Derivaten der Kohlensäure und des Grubengases. Essigsaures Natrium entsteht durch direkte Addition von Kohlensäure zu Methylnatrium in ätherischer Lösung (1):

$$CO_2 + CH_3Na = CH_3 \cdot CO \cdot ONa,$$

und beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über Natriummethylat bei 160° (2):

$$CO + CH_3 \cdot ONa = CH_3 \cdot CO \cdot ONa.$$

Ebenso zersetzt sich Cyanmethyl (Acetonitril), aus Jodmethyl und Cyankalium erhalten, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien unter Mitwirkung des Wassers in Ammoniak und Essigsäure (3):

$$CH_3 \cdot CN + 2H_2O = CH_3 \cdot COOH + H_3N.$$

Bemerkenswerth ist auch die Oxydation des Acetylens durch Chromsäure oder direkt durch Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali (4):

$$C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_4O_2.$$

Umgekehrt führen auch die Zersetzungen der Essigsäure zu derselben Ansicht über ihre Constitution. Erhitzt man essigsaure Alkalien oder alkalische Erden mit den freien Basen im Ueberschuss, so entsteht im Sinne der schematischen Gleichung

$$CH_3 - COOR + H - OR = CH_4 + CO\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix}$$

Grubengas und kohlensaures Salz (5, 6), während dieselben Salze, für sich erhitzt, kohlensaures Salz und Aceton = Dimethylketon (7) liefern:

$$CO\begin{matrix} OR \\ CH_3 \end{matrix} + CO\begin{matrix} OR \\ CH_3 \end{matrix} = CO\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix} + CO\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Endlich entwickeln die Salze der Alkalien bei der Elektrolyse am positiven Pole Kohlendioxyd und Dimethyl = Aethan, am negativen Pole Wasserstoff (8, 9, 10):

$$2CH_3 - COOH = (CH_3)_2 + 2CO_2 + H_2.$$

Die reine, wasserfreie Essigsäure, der Eisessig, wird im Grossen ausschliesslich aus Holzessig gewonnen, dessen Reinigung pag. 624 beschrieben ist und der

alsdann eine mehr oder minder verdünnte Essigsäure darstellt, die bisweilen durch kleine Mengen anderer Fettsäuren verunreinigt ist. Durch fractionirte Destillation, wobei man das bei 116—117° übergehende gesondert auffängt, lässt sich aus einer wasserhaltigen Säure, indess unter Verlust an Zeit und Material, eine fast wasserfreie Säure gewinnen (11); rascher gelangt man zum Ziele, wenn man den Essig mit Natronlauge neutralisirt, nach dem Eindampfen das Natronsalz trocknet, schmilzt und mit ½ Mol. Gewicht concentrirter Schwefelsäure destillirt (12, 13). Im Falle der Verunreinigung des Essigs durch homologe Fettsäuren hat man das Natriumsalz vorher durch fractionirte Krystallisation von den leichter löslichen Salzen der höheren Homologen zu trennen (14). Die so erhaltene Säure ist indess meist durch etwas schweflige Säure verunreinigt, weil die Schwefelsäure hierbei Spuren der Essigsäure oxydirt. — Die Darstellung ganz reiner Essigsäure beruht auf der Eigenschaft des Kalisalzes, bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Essigsäure zu einem sogen. sauren Salze zu binden, welches bei 120° alles Wasser verliert, aber erst über 200° die Essigsäure abgiebt und in neutrales Salz zurückverwandelt wird. Man erhitzt daher ein Gemenge von neutralem Kalisalz und verdünnter Essigsäure vorsichtig bis auf 200°, worauf man die Vorlage wechselt, in welche, während man die Temperatur allmählich bis auf 300° steigert, die wasserfreie Säure übergeht. Das zurückbleibende Salz kann natürlich beliebig oft demselben Zwecke dienen (15). Absolut rein erhält man sie auch, wenn man die schon ziemlich reine Säure partiell erstarren lässt, und die flüssig gebliebenen Partien durch scharfes Absaugen bei niederer Temperatur entfernt.

Die reine Essigsäure ist eine farblose, bei 16·0—16·5° zu glänzenden Blättern erstarrende, bei 16·5° schmelzende (16, 17) und unter 760 Millim. Druck bei 118·1—118·2° (16—19) siedende Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und Geschmack. Ein selbst geringer Wassergehalt erniedrigt den Erstarrungspunkt bedeutend; bei einem der Formel $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ entsprechendem Gehalte liegt er am tiefsten, und steigt von da ab wieder (16, 20).

Wassergehalt	Erstarrungspunkt	Wassergehalt	Erstarrungspunkt
0·5 %	+15·7°	13·0 %	— 0·2°
1 %	14·8°	23·5 %	—11·7°
2 %	13·2°	38·1 %	—24·0°
4·8 %	9·4°	49·4 %	—19·8°
9·9 %	3·6°	61·7 %	—14·5°
		81·9 %	— 6·3°

Das spec. Gew. ist = 1·0711 bei 0° (17), 1·0553 bei 15° und 1·0273 bei 40° (21). Beim Vermischen der Säure mit Wasser tritt zuerst Wärmeabsorption (30) und Contraktion ein, welche trotz ihrer Abhängigkeit von der Temperatur doch annähernd ihr Maximum bei Anwendung etwa gleicher molekularer Mengen erreichen, und auf die chemische Bindung des Wassers zu dem Trihydrate hinzuweisen scheinen: $CH_3 \cdot COOH + H_2O = CH_3 \cdot C(OH)_3$. Bei weiterem Zusatz von Wasser findet dann wieder Wärmeentwicklung (31, 32) und Ausdehnung statt (21). Das specifische Gewicht der Essigsäure nimmt daher bei steigendem Wassergehalte erst zu, bis er bei mittleren Temperaturen etwa ein Drittel beträgt, dann aber wieder ab, und giebt somit nur bei wenigstens annähernder Kenntniss der Stärke der verdünnten Säure ein Mittel zur genauen Bestimmung des Gehaltes an wasserfreier Säure (21):

Gew.-Proc. Essigsäure	Spec. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. Essigsäure	Spec. Gew. bei 15°
5	1·0067	55	1·0653
10	1·0142	60	1·0685
15	1·0214	65	1·0712
20	1·0284	70	1·0733
25	1·0350	75	1·0746
30	1·0412	80	1·0748
35	1·0470	85	1·0739
40	1·0523	90	1·0713
45	1·0571	95	1·0660
50	1·0615	100	1·0553

Spec. Vol. = 63·8 (17), spec. Wärme zwischen 24—45° = 0·509, latente Schmelzwärme = 43·66 (22), Tension des Dampfes bei 15° = 7·7 Millim., bei 32° = 23 Millim. (23). Die Dampfdichte hat bei Temperaturen wenig über dem Siedepunkte einen weit höheren Werth als den zu 2·076 berechneten. Mit Steigerung der Temperatur nimmt die Dichte ab, erreicht die normale Grösse bei 230° und bleibt dann bis über 350° constant (24—27).

Dampfdichte bei 125° = 3·20,	Dampfdichte bei 190° = 2·30,
140° = 2·90,	220° = 2·17,
160° = 2·48,	230° = 2·09.

Ganz analog der Dampfdichte ist auch die specifische Wärme des Dampfes bei niederen Temperaturen viel grösser als die berechnete und kommt gleichfalls erst gegen 280° dem normalen Werthe nahe (28). Es sind daher auch im Dampfzustande bei niederen Temperaturen in der Essigsäure Moleküle von mindestens doppelter Grösse = $(C_2H_4O_2)_2$ vorhanden; für diese Annahme sprechen auch noch andere Eigenschaften der flüssigen Säure, so die Existenz saurer Salze, trotz der Monobasicität. Die Essigsäure zieht aus der Luft rasch Wasser an und entzieht daher manchen Salzen das Krystallwasser oder scheidet andere aus ihren Lösungen ab (29). Mit Alkohol mischt sie sich wie mit Wasser unter ähnlichen Wärmeerscheinungen und Volumveränderungen (30). Auch Aether nimmt sie in jedem Verhältnisse auf und entzieht sie sogar in reichlicher Menge ihrer wässrigen Lösung; dagegen mischt sie sich nicht mit Schwefelkohlenstoff. Der Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Nitrokörper, Campher, ätherische Oele, Schiessbaumwolle u. s. w., löst auch Schwefel und etwas Phosphor (33). Er zieht auf der Haut Blasen und wirkt auch in verdünnterem Zustande gährungshemmend (34). Halogenwasserstoffsäuren werden unter Erwärmung in beträchtlicher Menge absorbirt: so von Chlorwasserstoff bei 11° 21·4 $\frac{0}{0}$ und von Bromwasserstoff 40·8 $\frac{0}{0}$; beim Durchleiten von Luft werden etwa $\frac{2}{3}$ wieder ausgetrieben (35). Mit Brom und HBr oder HCl bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur mehrere sehr unbeständige und hygroskopische Additionsprodukte, z. B. $(C_2H_4O_2 \cdot Br_2)_4HCl$ und $(C_2H_4O_2 \cdot Br_2)_4HBr$, Schmelzpunkt 39—40° (35—37).

Die Essigsäure gehört zu den beständigsten organischen Verbindungen. Ihr Dampf ist zwar entzündlich und verbrennt mit mattblauer Flamme, bleibt aber bei Luftabschluss bis 360° vollkommen (38) und selbst bei Rothgluth noch theilweise unzersetzt (39).

Auch die gewöhnlichen Oxydationsmittel mit Ausnahme des übermangansauren Kaliums (40) greifen sie nicht an, es werden daher häufig mit Erfolg Oxydationen mit Chromsäure und Nitrirungen mit Salpetersäure in Eisessig-

Lösung vorgenommen. Auch concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink u. s. w. sind selbst in der Hitze ohne bedeutende Einwirkung. Desgleichen die gewöhnlichen Reductionsmittel; erst über 250° liefert concentrirte Jodwasserstoffsäure im Ueberschusse Aethan (41). Jod oder Chlorjod wirkt nicht, Brom erst bei 100°, Chlor etwas leichter substituirend ein, und Chromylchlorid giebt bei 100° u. A. den krystallisirenden Körper $Cr_2O_7[(Cr_2 \cdot C_2H_3O_2)_5] + 8H_2O$ (42).

Reactionen und quantitative Bestimmung der Essigsäure. Selbst kleine Mengen von Essigsäure lassen sich in Lösung beim Kochen, eventuell nach Zusatz von Schwefelsäure, am Geruche wahrnehmen. Ihre Alkalisalze geben mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, mit Silbernitrat nur in concentrirter Lösung eine Fällung weisser Nadeln, beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure den angenehmen Geruch des Essigäthers, und, selbst in sehr kleiner Menge, beim Glühen mit arseniger Säure, den penetranten Geruch des Kakodyloxyds. Freie Essigsäure kann quantitativ durch Titration mit Normal-Alkali, in wässriger Lösung durch deren Erstarrungspunkt (s. obige Tabelle) bestimmt werden. Essigsaure Salze sind vorher mit verdünnter Phosphorsäure zu destilliren.

Essig (43—45). Unter »Essig« versteht man eine meist sehr verdünnte und von färbenden, riechenden und schmeckenden Substanzen begleitete Essigsäure. Die Essigfabrikation beruht auf zwei verschiedenen Entstehungsarten der Essigsäure, nämlich auf ihrer Bildung

1. aus Alkohol (Weingeist) durch Oxydation und
2. aus Holz durch trockene Destillation.

Man unterscheidet darnach Weinessig und Holzessig.

a) Darstellung des Essigs aus alkoholischen Flüssigkeiten.

Nach alter und allgemein bekannter Erfahrung werden alkoholhaltige, geistige Flüssigkeiten, und besonders gegohrene, wie Wein, Bier und Obstwein, aber auch gegohrener Zuckerrübensaft, minder leicht Branntweine, an der Luft sauer; sie verwandeln sich in Weinessig, Bier- oder Malzessig, Obstessig, Rübenessig und Branntweinessig. Diese Umwandlung beruht auf einer Oxydation des in ihnen enthaltenen Alkohols zu Essigsäure:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + O_2 = H_2O + CH_3 \cdot COOH.$$

Absoluter oder starker Weingeist dagegen wird zwar durch Oxydationsmittel leicht, durch den Sauerstoff der Atmosphäre allein aber nicht in Essigsäure übergeführt, sondern nur bei Gegenwart von Platinmohr. Ob das hierauf von Döbereiner gegründete Verfahren zur Darstellung von Essigsäure sich für einen Betrieb im Grossen eigne, ist noch nicht sicher festgestellt. Damit Alkohol auch ohne Contakt mit Platin sich an der Luft zu Essigsäure oxydire, sind folgende Bedingungen nothwendig:

1. Eine innerhalb gewisser Grenzen gehaltene Verdünnung der alkoholhaltigen Flüssigkeit, des Essiggutes. Ein Gehalt von 5—10% Weingeist ist der Essigbildung meist am günstigsten; mehr Alkohol hemmt sie erst und hebt sie dann völlig auf, weniger schadet zwar nicht, verlangsamt sie aber unnöthig.

2. Das Einhalten einer Temperatur zwischen 12° und 36°; unter dieser Grenze findet keine Oxydation mehr statt, über derselben erleidet man nicht nur durch Verdunsten des Alkohols zu viel Verlust, sondern es verlangsamt sich auch die Oxydation, bis sie bei 70° überhaupt aufhört.

3. Das Vorhandensein gewisser Substanzen, welche die Essigbildung einleiten und fortführen, wenn nicht bedingen: der sogen. Essigfermente (46, 47). Diese sind nach der Ansicht von Pasteur eigentliche Fermente und der Essig das direkte Produkt eines von denselben ausgehenden physiologischen Prozesses, einer eigentlichen Gährung in gleicher Weise, wie der Alkohol selbst das durch Hefenferment erzeugte Zersetzungsprodukt des Zuckers darstellt. Nach Liebig's Auffassung dagegen, welche gegenwärtig für richtiger erachtet wird, veranlassen die sogen. Essigfermente die sogen. »Essiggährung« nur indirekt und zwar dadurch, dass sie, in ähnlicher Weise wie Platinmohr, den Sauerstoff der Luft ozonisiren und damit befähigen, den

Alkohol zu oxydiren. Dieser Ueberträger des Sauerstoffs ist der sogen. Essigpilz oder Essigschimmel, *Mycoderma aceti*, dessen Keime überall in der Luft enthalten und nach PASTEUR für die Essigbildung unbedingt nothwendig sind. Nothwendig für dessen Entwicklung sind wieder stickstoffhaltige Substanzen (Eiweisskörper) und phosphorsaure Salze als Nährlösungen. Diesen Bedingungen genügen besonders gegohrene alkoholische Flüssigkeiten, wie Wein und Bier; der Pilz setzt sich auf diesen fest, wuchert unter Bildung einer üppigen Schimmeldecke und vermittelt, aber nur so lange er an der Oberfläche der Flüssigkeit bleibt, die Oxydation des Alkohols. Solche alkoholische Flüssigkeiten dagegen, welche, wie z. B. Branntwein oder Kartoffelspiritus, keine oder nur wenig Nährstoffe enthalten, widerstehen auch der Essigbildung. Für diese ist der aus weinigen Flüssigkeiten bereitete Essig das beste Ferment, insofern derselbe stets kleine Mengen von Phosphaten und Proteïnsubstanzen enthält. Selbstverständlich muss bei dem Prozess der Essigbildung für genügenden Luft- oder Sauerstoffzutritt gesorgt sein. Er vollzieht sich unter merklicher Erhöhung der Temperatur und des specifischen Gewichts in dem Grade, als der alkoholische Geruch und Geschmack der Flüssigkeit in den stechend sauren des Essigs übergeht. Ist der Alkohol verbraucht, so oxydirt der Essigpilz leicht die entstandene Essigsäure total zu Kohlensäure und Wasser, was bei der normalen Leitung der Operation zu beachten ist. Häufig findet sich im Essig das zu den Nematoden gehörige »Essigälchen«, *Anguillula aceti*, oft in so grosser Menge, dass die Essigbildung gestört wird. Durch Entziehung von Sauerstoff oder bei 70—80° werden die Thiere getödtet.

Die ältere Methode der Essigfabrikation beruht auf der Nachahmung des freiwilligen Sauerwerdens geistiger, gegohrener Flüssigkeiten; sie wird namentlich in den Weinländern angewandt zur Darstellung von Weinessig aus jungen, aber unausgegohrenen, leichten und begreiflicherweise geringen Weinen oder Weinresten, dient aber auch zur Fabrikation von Obstessig aus Aepfel- oder Birnenwein, von Bier-, Getreide- oder Malzessig aus Bierwürze oder aus Bier, welches als Getränk nicht mehr brauchbar ist, und endlich von Essig aus gegohrenem Zuckerrübensaft. Für die Bereitung des Weinessigs bedient man sich der Essigfässer (Mutterfässer), welche 2—3 Hektoliter fassen und durch 2 Oeffnungen Luft zutreten lassen; dieselben werden vorher ausgedämpft und dann mit siedendem Essig eingesäuert. Man bringt die Fässer hierauf in geschlossene, etwa 30° warme Räume, die sogen. Essigstuben, giesst in jedes Fass zuerst 100 Liter und dann nach jeder Woche je 10 Liter Wein, bis das Fass zu $\frac{2}{3}$ gefüllt ist. Vierzehn Tage nach dem letzten Zusatz ist aller Wein in Essig übergegangen; man zieht alsdann die Hälfte desselben ab, füllt in derselben Weise wieder Wein auf, und kann so ein Mutterfass oft länger als 6 Jahre zur dauernden Fabrikation benutzen. Bringt man nach PASTEUR's Vorschlag auf die Oberfläche des Weines etwas *Mycoderma aceti*, so wird die Essigbildung so sehr beschleunigt, dass man täglich neuen Wein zusetzen muss und in gleicher Zeit sieben Mal mehr Essig darstellen kann. Man muss hierbei freilich auch ausser verschiedenen anderen Vorsichtsmaassregeln (48) besonders dafür sorgen, dass es nie an Alkohol fehlt, weil sonst die Essigsäure weiter oxydirt wird.

Die neuere Schnellessigfabrikation beruht auf einer raschen und wenig verlustreichen Umwandlung des Essiggutes in Essig durch möglichst innige Berührung des ersteren mit der Luft. — Bereits BOERHAVE hatte gegen 1720 beobachtet, dass sich Wein durch wiederholtes Uebergiessen über Trester rasch in Essig verwandelt. Etwa 100 Jahre später wurde dies Verfahren, nach Erkennung der Ursache, von SCHÜTZENBACH u. A. und in neuester Zeit von P. PFUND u. A. (49, 50) wesentlich verbessert. Es dient hauptsächlich zur Herstellung des Branntweinessigs aus verdünntem Spiritus und ist namentlich in Deutschland in Gebrauch. Die Zusammensetzung dieses Essiggutes ist verschieden, häufig verwendet man eine Mischung von 20 Litern Branntwein von 50%, 40 Litern Essig, 120 Litern Wasser und etwas Auszug von Mehl oder Kleie als Nahrung für den Essigpilz. Die Essigstuben werden auf einer Temperatur von 20—24° erhalten.

Die zur Schnellessigfabrikation dienenden Gradirfässer oder Essigbilder (s. Fig. 123) sind Fässer aus starkem Eichenholz von 2—6 Meter Höhe und 1—2 Meter Durchmesser. Etwa 30 Centim. über dem Boden und 15—20 Centim. unter dem oberen Rande des Fasses befinden sich zwei Siebböden, und unmittelbar über dem unteren im Fasse selbst 6 Luftzuglöcher von etwa 3 Centim. Durchmesser, deren innere Mündung etwas tiefer liegt als die äussere. Im

(Ch. 123.)

Deckel des Fasses befindet sich ebenfalls eine weite Oeffnung und im oberen Siebboden mehrere Glasröhren von 15—20 Centim. Länge, die etwa 8 Centim. über der Fläche hervorragen und in jedem der zahlreichen kleineren Oeffnungen ein kurzer Bindfaden. Unter dem unteren Siebboden ist ein seitlich angefügter Hahn angebracht; das mit diesem verbundene Abflussrohr mündet dicht über dem untersten, echten Boden des Fasses. Der Raum zwischen beiden Siebböden ist mit Hobelspähnen, zweckmässig aus Rothbuchenholz, angefüllt, die vor Beginn der Fabrikation mit Essig zu durchtränken sind. — Das Essiggut wird durch die Oeffnung des Deckels in den oberen Hohlraum gegossen, tropft durch die saugend wirkenden Bindfaden langsam auf die Hobelspähne, wird auf der so gebotenen grossen Oberfläche unter Erwärmung auf etwa 35—36° oxydirt, während durch die Temperaturerhöhung zugleich von selbst ein Luftstrom durch die unten befindlichen Luftzuglöcher eindringt und durch die Glasröhren im oberen Siebboden und die Deckelöffnung austritt, so dass fortwährend neuer Sauerstoff zugeführt wird. Die Flüssigkeit sammelt sich nun im unteren Boden, muss aber selbst bei einem ursprünglichen Alkoholgehalt von nur 3—4% mindestens noch einmal, und wenn sie noch reicher daran war, wiederholt auf neuen Gradirfässern denselben Prozess durchmachen. Ueber Verbesserungen der Schnellfabrikation (49. 50).

b) Darstellung des Essigs durch trockne Destillation des Holzes (51—54).

Die trockne Destillation des Holzes liefert zahlreiche und ganz verschiedene chemische Produkte; es entweichen gasförmige Körper, die hauptsächlich aus Wasserstoff, Sumpfgas und Leuchtgas bestehen, und es destillirt eine wässrige und eine theerartige Flüssigkeit über, während schliesslich Holzkohle zurückbleibt. Der Holztheer (5—11%) besteht hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und deren Derivaten; die wässerige Schicht (40—50%) ist der rohe Holzessig; derselbe enthält ausser der vorwiegenden Essigsäure reichliche Mengen von Methylalkohol und Aceton, geringe von höher molekularen Fettsäuren bis zur Capronsäure hinauf; ausserdem sind in ihm harzige und phenolartige Körper aufgelöst, die ihm eine braune Farbe, brenzlichen Geruch und Geschmack, aber auch antiseptische Eigenschaften ertheilen. Man trennt den rohen Holzessig zum Zwecke der Reinigung von dem Holztheer durch Absitzenlassen, neutralisirt ihn mit Kalk, worauf man durch Destillation Holzgeist und Aceton und andere mit Wasserdampf flüchtige Körper (die Phenole u. a.) abtreibt. Das zurückbleibende Kalksalz wird hierauf zur Trockne gebracht und zur Zerstörung der noch adhärirenden empyreumatischen Substanzen erst vorsichtig geröstet, dann mit der berechneten Menge Salzsäure (55. 56) erhitzt und schliesslich die Essigsäure abdestillirt, welche bei einem ungefähren Säuregehalte von 30—50% den sogen. concentrirten Essig des Handels liefert. Kleine Mengen brenzlicher Substanzen ertheilen ihr häufig einen eigenartigen Geruch; durch nochmalige Destillation mit 2—3% Kaliumdichromat werden sie zerstört. Statt des Kalksalzes wird bisweilen das Natronsalz, und mit besonderem Vortheile das Barytsalz (57) zur Reinigung des Holzessigs angewandt.

Aus Laubhölzern erhält man 6—9% ihres Gewichts an reiner Essigsäure, aus Nadelhölzern nur 2·4—3%; dafür liefern letztere viel mehr Theer. Unter Umständen kann auch Torf zur Holzessigfabrikation dienen.

Die Bestimmung des Gehaltes an Essigsäure in den verschiedenen Essigsorten, welche für gewöhnlich 4—5%, bei sogen. Doppelessig 8—10% und bei Tripelessig 11—13% beträgt, erfolgt am zweckmässigsten durch Titration mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, bis die zugefügte Lakmustinktur sich wieder blau färbt. Diese Methode zu Grunde legend, hat OTTO ein Acetometer (44) construirt, bei welchem man den Procentgehalt des Essigs an Säure unmittelbar ablesen kann. (Vergl. übrigens pag. 622: Bestimmung der Essigsäure.)

Verfälschungen des Essigs mit Mineralsäuren (meist Schwefel- oder Salzsäure, seltener Salpetersäure), werden am bequemsten durch Methylanilinviolett nachgewiesen; die rothviolette Lösung dieses Farbstoffs wird durch mässig concentrirte Essigsäure nicht verändert, und nur durch sehr starke Säure etwas mehr blau, aber selbst durch Spuren freier Mineralsäuren blaugrün gefärbt (58). Andere Prüfungen (59).

Die Eigenschaften der verschiedenen Essigsorten sind je nach deren Abstammung etwas verschieden und durch kleine Beimengungen veranlasst, die meist in dem betr. Essiggut schon vorhanden sind, bisweilen aber absichtlich zugesetzt werden.

Weinessig ist gelb bis röthlich gefärbt, enthält 6—8% Essigsäure und neben Weinsäure und Bernsteinsäure Aetherarten des Weines, welche ihm besonders angenehmen Geruch und Geschmack ertheilen und ihn in erster Linie als Speiseessig empfehlen. Er hinterlässt 1—2% Trockenrückstand, der meist aus Weinstein besteht.

Obstessig, von ähnlicher Qualität, verdankt sein Aroma hauptsächlich den Aethern der Apfel- und Citronensäure.

Bier-, Getreide- oder Malzessig riecht und schmeckt wenig angenehm und, wenn aus Kartoffeln bereitet, unangenehm fuselig. Er enthält meist 2—5% Essigsäure, 4—6% Extractivstoffe, namentlich Dextrin und stickstoffhaltige Substanzen, sowie Phosphate. Aehnlich verhält sich der Rübenessig.

Branntweinessig ist die relativ reinste Sorte. Er ist farblos, wird aber oft künstlich gefärbt, besitzt rein sauren Geruch und Geschmack, hinterlässt wenig Rückstand und ist besonders haltbar. Diesem Essig wird häufig durch Zusatz geringer Mengen von Aetherarten oder durch Digeriren mit gewürzhaften Kräutern künstlich mehr Aroma verliehen. So stellt man die sogen. Kräuteressige dar; die besonders pharmaceutischen und medicinischen Zwecken dienenden aromatischen Essige enthalten künstlich zugesetzte ätherische Oele.

Holzessig kann gegenwärtig ebenfalls fast vollkommen rein dargestellt werden, ist dann derselben Verwendung fähig, wird aber mit Vortheil auf Tafelessig nur in Ländern mit hohem Zoll auf Alkohol verarbeitet. Dagegen liefert er die Hauptmenge der für industrielle Zwecke verwandten Säure und dient zur Darstellung der verschiedenen technisch wichtigen Salze.

Von den sehr zahlreichen Derivaten der Essigsäure werden in Folgendem diejenigen in einem ersten Abschnitte behandelt, welche durch Substitutionen im Carboxyl (COOH) der Säure entstehen; also

I. Salze und Aether der Essigsäure und eigentliche Acetylverbindungen, während die durch Veränderungen des Methyls (CH_3) derselben hervorgehenden, sogen. eigentlichen Substitutionsprodukte der Essigsäure in einem zweiten Abschnitte zusammengefasst werden.

Essigsaure Salze oder Acetate: Die Essigsäure steht, wie die meisten anderen einbasischen organischen Säuren, bezüglich ihrer sauren Natur etwa in der Mitte zwischen der Kohlensäure und den starken Mineralsäuren. Sie vereinigt sich

mit fast sämmtlichen Basen, in der Regel nach gleichen Aequivalenten, ist also einbasisch. Die bei dieser Salzbildung auftretende Neutralisationswärme hat fast denselben Werth, wie für die Salz- und Salpetersäure, und beträgt z. B. für die fixen Alkalien ca. 13100 cal. (60). Dagegen wird sie aus ihren Salzen durch Salz- oder Salpetersäure in äquivalenter Menge schon in der Kälte fast vollständig verdrängt. Ihre basisbindende Kraft oder »Avidität« ist nur 0·03, wenn man die der genannten Säuren als Einheit wählt (61). Auch die mehrbasischen organischen Säuren zersetzen die Acetate schon bei niederen Temperaturen sehr bedeutend, bei Siedehitze vollständig. Durch Zufügen einer einbasischen organischen Säure zur Lösung eines Acetates tritt ein durch Mengenverhältnisse, Temperatur und Concentration beeinflusster Gleichgewichtszustand ein, nach dem sich die Basis zwischen den Säuren theilt (62). Die kohlensauren Salze werden durch wässrige Essigsäure vollkommen zersetzt; umgekehrt werden die in Alkohol löslichen Acetate aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd als saure Carbonate gefällt. Bereits in wässriger Lösung sind die Acetate je nach der Stärke der Basis, etwas dissociirt (z. B. vom Na-Salz 0·15 %, vom Pb-Salz 5 %) (63), und die der schwachen Sesquioxyde werden durch Kochen vollkommen zersetzt. Ueber ihre Zersetzung durch Wasser bei hoher Temperatur (63a). Daher verlieren auch die Salze dieser schwachen Basen schon bei gelinder Hitze sämmtliche Essigsäure als solche, während die der Alkalien und Erdalkalien erst bei Glühhitze unter Abgabe von Aceton in Carbonate übergehen; und die der mässig starken Basen, wie das Kupfersalz, beide Produkte liefern. Mit Natronkalk geglüht geben sie Sumpfgas (vergl. pag. 619). Die Acetate sind sämmtlich in Wasser löslich, am schwersten das Silber- und Quecksilbersalz; sie krystallisiren grösstentheils gut.

Ausser den neutralen Salzen von der Formel $C_2H_3O_2Me$ bildet die Säure, trotz ihrer einbasischen Natur, mit den Alkalien und Erdalkalien sogen. saure Salze, welche beim Erhitzen die angelagerten 1 oder 2 Mol. Säure abgeben.

Kaliumacetate. Neutrales Salz, $C_2H_3O_2K$, ist zerfliesslich, krystallisirt daher schwierig, löst sich in 0·531 Thln. Wasser von 2° und in 0·125 Thln. von 100° (64), und in 3 Thln. kaltem und 2 Thln. siedendem absoluten Alkohol. Siedepunkt der wässrigen Lösung (65). Schmp. des Salzes 292°.

Einfach saures Salz, $C_2H_3O_2K + C_2H_4O_2$, bildet sich beim Auflösen des neutralen Salzes in Essigsäure und scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure mit 6 Mol. H_2O, beim Eindampfen in wasserfreien, glänzenden Nadeln ab. Weniger zerfliesslich und schwerer in Alkohol löslich, schmilzt bei 148°, siedet bei 200° unter Abgabe sämmtlicher Essigsäure (66).

Zweifach saures Salz, $C_2H_3O_2K + 2C_2H_4O_2$, scheidet sich aus der Lösung des neutralen Salzes in Eisessig in bei 112° schmelzenden Blättchen ab. Siedep. 170° (67).

Rubidiumacetat, $C_2H_3O_2Rb$, bildet ebenfalls Blättchen (68).

Natriumacetate. Neutrales Salz, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$, monokline Säulen vom spec. Gew. 1·420, nicht zerfliesslich, löst sich unter Temperaturerniedrigung (69) in 3·9 Thln. Wasser von 6°, 1·7 Thln. von 48°, 0·5 Thln. von 100° und auch in wasserhaltigem, nicht aber in absolutem Alkohol. Bei 58° beginnt es in seinem Krystallwasser zu schmelzen; rasch erhitzt, geräth es etwas über 120° ins Sieden, verliert bei 130° sämmtliches Wasser, wird wieder trocken, schmilzt dann bei 319° und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Masse von Perlmutterglanz (70). Bildet leicht übersättigte Lösungen; das geschmolzene wasserhaltige Salz bleibt in verschlossenen Gefässen selbst bei 0° noch flüssig

und erstarrt erst beim Berühren mit etwas fester Substanz (70). Ebenso zerfliesst das geschmolzene, wasserfreie Salz an feuchter Luft zu einer 7 Mol. H_2O enthaltenden, übersättigten Lösung, während merkwürdiger Weise das über Schwefelsäure entwässerte Acetat, ohne zu zerfliessen, nur seine 3 Mol. Krystallwasser wieder aufnimmt (71). Erklärung (72). Die wässrige Lösung schimmelt leicht; Kohlensäure scheidet aus der gesättigten Lösung Natriumbicarbonat ab.

Einfach saures Salz, $C_2H_3O_2Na + C_2H_4O_2 + H_2O$, bildet dem Kochsalz ähnliche, treppenförmig angeordnete, zerfliessliche Würfel, das zweifach saure Salz, $C_2H_3O_2Na + 2C_2H_4O_2 + H_2O$, seideglänzende, bei 127° schmelzende Nadeln (73). Auch noch andere Salze von complicirterer Zusammensetzung sind dargestellt (74), ebenso Doppelsalze mit ameisensaurem Natrium (67).

Lithiumsalze. Neutrales Salz, $C_2H_3O_2Li + 1$ oder $2H_2O$, zerfliessliche, in 0·28 Thln. Wasser von 15° und in 4—5 Thln. Alkohol lösliche, rhombische Tafeln (64), zwischen 50 und 70° schmelzend.

Saures Salz, $C_2H_3O_2Li + C_2H_4O_2 + H_2O$, schmilzt bei 85° und krystallisirt auch wasserfrei vom Schmp. 99° (75).

Ammoniumsalze. Neutrales Salz, $C_2H_3O_2 \cdot NH_4$; ist durch Sättigen von erwärmtem Eisessig mit trocknem Ammoniakgas oder kohlensaurem Ammonium beim Erkalten in zerfliesslichen Nadeln zu erhalten. Es ist äusserst zersetzlich, verliert über Schwefelsäure bereits Ammoniak, dissociirt sich in wässriger Lösung schon bei 55° und liefert beim Abdampfen das saure Salz. Seine Lösung wird in der Medicin unter dem Namen *Spiritus Mindereri* benutzt. Wasserfrei schmilzt es bei 89°, höher erhitzt, zerfällt es zum grösseren Theile in Ammoniak und überdestillirendes saures Salz, zum kleineren in Wasser und Acetamid.

Saures Salz, $C_2H_3O_2 \cdot NH_4 + C_2H_4O_2$; Darstellung s. oben und (76). Viel beständiger, bei 120° sublimirend, zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Saure Salze von complicirterer Zusammensetzung (77), Additionsprodukte mit Ammoniak (77a).

Bariumsalze. Neutrales Salz, $(C_2H_3O_2)_2Ba$, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. H_2O in triklinen Säulen, bei 0° mit $3H_2O$ isomorph dem Bleizucker, und löst sich in etwas mehr als 1 Thl. Wasser, ist aber in absolutem Alkohol unlöslich.

Bildet mit Bariumnitrat ein Doppelsalz, $(C_2H_3O_2) \cdot Ba \cdot (NO_3) + 4H_2O$, und mit Essigsäure Saure Salze: $(C_2H_3O_2)_2Ba + C_2H_4O_2 + 2H_2O$ und
$(C_2H_3O_2)_2Ba + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (74).

Strontiumsalze. Neutrales Salz, $(C_2H_3O_2)_2Sr$, scheidet sich unter 15° mit 4 Mol. H_2O, über 15° mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O aus.. Verschiedene saure Salze (74).

Calciumsalze. Neutrales Salz, $(C_2H_3O_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet kleine, leicht lösliche Nadeln, mit Chlorcalcium ein in luftbeständigen, monoklinen Säulen krystallisirendes Doppelsalz, $(C_2H_3O) \cdot Ca \cdot Cl + 5H_2O$, und mit Essigsäure das saure Salz, $(C_2H_3O_2)_2Ca + C_2H_4O_2 + 1\frac{1}{2}$ H_2O.

Magnesiumsalz, $(C_2H_3O_2)_2Mg + 4H_2O$, krystallisirt schlecht und ist leicht löslich.

Mangan-, Nickel- und Kobaltsalz, $(C_2H_3O_2)_2(Mn, Ni, Co) + 4H_2O$, bilden monokline Krystalle; von ersterem ist auch ein saures Salz bekannt: $(C_2H_3O_2)_2Mn + C_2H_4O_2 + 2H_2O$.

Zinksalz, $(C_2H_3O_2)_2Zn$, krystallisirt bei mittleren Temperaturen mit 3 Mol. H_2O, in der Wärme mit 1 Mol. H_2O. Ammoniak bildet bei 100° die Verbindung $(C_2H_3O_2)_2Zn + H_3N + H_2O$ (78).

Eisensalze. Eisenoxydulsalz, $(C_2H_3O_2)_2Fe + 4H_2O$, ist mit Nickelacetat isomorph.

Neutrales Eisenoxydsalz, $(C_2H_3O_2)_3Fe + 2H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung nur schwierig in starker Kälte in dunkelrothen, an der Luft verwitternden Krystallen ab (79). Die Lösung ist sehr unbeständig. Durch

Doppelzersetzung frisch bereitet, zersetzt sie sich mit der Zeit freiwillig und enthält dann neben freier Säure colloïdales Eisenhydroxyd. Dies beweist der Magnetismus (83) und die bei der Zersetzung mit Alkali auftretende Wärmetönung (84); so erhält man auch durch Dialyse eine rein wässrige Lösung von Hydroxyd; beim Verdunsten das basische Salz, $C_2H_3O_2 \cdot Fe(OH)_2$, und beim Kochen alles Eisen als Hydroxyd gefällt. (Trennung des Eisees von den Metallen der Magnesiumgruppe.)

Zahlreiche andere basische Salze (80, 81) und Doppelsalze mit Eisenchlorid und salpeter- und ameisensaurem Eisenoxyd (81, 82) sind bekannt.

Chromsalze. Chromoxydulsalz, $(C_2H_3O_2)_2Cr + 2H_2O$; rothes, krystallinisches Pulver, energisch Sauerstoff absorbirend.

Chromoxydsalze. Das neutrale Salz, $(C_2H_3O_2)_3Cr + H_2O$, bildet kleine, hexagonale Blättchen von grüner Farbe, luftbeständig (85); basisches Salz, $(C_2H_3O_2)_2Cr \cdot (OH)$ (86), Doppelsalze mit Chromoxydnitrat (87).

Aluminiumsalze. Das neutrale Salz ist wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nur in Lösung bekannt, welche sich wie die des Eisenoxydsalzes verhält und deshalb als Beizmittel zur Fixirung des Farbstoffs auf der Faser bei der Druckerei und Färberei im Grossen verwandt wird. Beim Eindampfen der Lösung unter 38° hinterbleibt ein lösliches basisches Salz, $(C_2H_3O_2)_2Al \cdot (OH) + 1\frac{1}{2}H_2O$, als gummiartige Masse; über verschiedene, körnig krystallinische, unlösliche, basische Salze (88, 89).

Ceriumsalze. Neutrales Salz, $(C_2H_3O_2)_3Ce + 1\frac{1}{2}H_2O$ (90). Basisches Salz (91).

Erbiumsalz, $(C_2H_3O_2)_3Eb + 4H_2O$ (92).

Lanthansalz, $(C_2H_3O_2)_3La + 3H_2O$ (93), basisches Salz (94).

Bleisalze. Neutrales Salz, Bleizucker, *Saccharum Saturni*, $(C_2H_3O_2)Pb + 3H_2O$, bereits im 15. Jahrhundert bekannt, wird am Vortheilhaftesten auch im Grossen durch Lösen von Bleiglätte (Bleioxyd) in Essig dargestellt; bildet sich auch aus dem Metall und Essigsäure bei Luftzutritt. Der Bleizucker stellt monokline, meist tafelförmige Krystalle dar, schmeckt anfangs zuckersüss, dann widerlich metallisch, ist giftig, löst sich in $1\frac{1}{2}$ Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bei 40° in 1 Thl. und bei 100° in $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser, aber kaum in absolutem Alkohol, der ihm sein Krystallwasser entzieht. Spec. Gew. = 2·496; das der wässrigen Lösungen (95). Das Salz verliert sein Krystallwasser partiell an trockner Luft, rasch über Schwefelsäure, schmilzt wasserhaltig gegen 75° und verliert bei 100° neben Wasser etwas Säure; wasserfrei schmilzt es gegen 280° und zersetzt sich nach stärkerem Erhitzen unter Abgabe zuerst von Essigsäure, dann von Kohlensäure und Aceton, pyrophorisches Blei zurücklassend (96). Kohlendioxyd fällt aus der Lösung etwas Bleicarbonat, wenig Ammoniak ein basisches Acetat. Das Salz ist brennbar wie Feuerschwamm.

Doppelsalze mit Chlor-, Brom- und Jodblei von der Zusammensetzung $C_2H_3O_2 \cdot Pb \cdot (Cl, Br, J)$ entstehen durch Erhitzen der frisch gefällten Halogensalze mit Bleizucker und Essigsäure auf 180° (97) als kleine, monokline Prismen, die sich nur schwer in Essigsäure lösen, und von Wasser in ihre Componenten gespalten werden. Dagegen entstehen durch Lösen von Chlor-, Brom- oder Jodblei in Bleiacetat Doppelsalze von der Formel $C_2H_3O_2 \cdot Pb(Cl, Br, J) + (C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ in seideglänzenden Prismen, die unzersetzt aus Wasser krystallisiren. Auch mit Natriumacetat und Bleiformiat entstehen Doppelsalze (98).

Basische Bleiacetate sind sehr zahlreiche dargestellt:

Drei-Viertel saures Salz, $(C_2H_3O_2)_2Pb + C_2H_3O_2 \cdot Pb \cdot OH$, entsteht durch wiederholtes Umkrystallisiren von Bleizucker aus absolutem Alkohol (98). Perlglänzende, hexagonale Täfelchen.

Zwei-Drittel saures Salz, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 2C_2H_3O_2 \cdot Pb \cdot OH$, erhält man durch Lösen von 1 Mol. Bleioxyd in 2 Mol. Bleizucker oder durch Erhitzen des letzteren über 280°,

bis er nach dem Schmelzen wieder erstarrt ist (96). Von ähnlichem Aussehen wie voriges Salz, ist in 0·9 Thln. Wasser löslich und krystallisirt daraus mit 1 Mol. H_2O, das bei 90° fortgeht, während das chemisch gebundene Wasser erst bei starkem Erhitzen ausgetrieben wird.

Halbsaures Salz, $C_2H_3O_2 \cdot Pb \cdot OH + H_2O$, ebenfalls durch Digestion des Acetats mit der berechneten Menge Bleiglätte erhalten (99), löst sich in weniger als ½ Thl. Wasser, reagirt alkalisch und bildet in wässriger Lösung, gemischt mit dem analog dargestellten

Drittel-sauren Salz, $2C_2H_3O_2 \cdot Pb \cdot OH + Pb(OH)_2$, den sogen. Bleiessig, nach Zusatz von Alkohol das sogen. GOULARD'sche Wasser. Das drittel-saure Salz löst sich in 5·6 Thln. siedendem und 18 Thln. kaltem Wasser.

Die noch basischeren Salze, z. B. das sogen. sechstel-saure Salz u. a. scheinen Gemenge des letzt erwähnten mit Bleihydroxyd zu sein (100).

Cadmiumsalz, $(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cd + 3H_2O$; monoklin (161).

Thalliumsalz, $C_2H_3O_2 \cdot Tl$, rhombisch, krystallisirt aus Wasser mit 1½ Mol. H_2O, aus Alkohol mit ½ Mol. H_2O (102).

Auch ein saures Salz, $C_2H_3O_2 \cdot Tl + C_2H_4O_2$, ist bekannt (103).

Kupfersalze. Neutrales Salz (destillirter oder krystallisirter Grünspan), $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$, wird erhalten durch Lösen des Hydrats oder Carbonats, meist aber der basischen Salze in Essigsäure. Blaugrüne, monokline Säulen; spec. Gew. = 1·914. Löslich in 13 Thln. kaltem und 5 Thln. kochendem Wasser. Verhält sich hierbei und beim Erhitzen wie Bleizucker. In der Kälte scheiden sich aus der bei 60° gesättigten Lösung blaue, rhombische Säulen, 5 Mol. H_2O enthaltend, ab (104, 105).

Saures Salz, $(C_2H_3O_2)_2Cu + C_2H_4O_2 + H_2O$ (106).

Zwei-Drittel saures Salz, $(C_2H_3O_2)_2Cu + 2C_2H_3O_2 \cdot Cu \cdot OH + 5H_2O$, entsteht durch Zusatz von Ammoniak zur kochenden Lösung des neutralen Salzes, so lange der entstehende Niederschlag sich noch löst, beim Erkalten als blaue, voluminöse Masse (64).

Halbsaures Salz (blauer Grünspan), $C_2H_3O_2 \cdot Cu \cdot OH + 2\frac{1}{2} H_2O$, wird im Grossen dargestellt, indem man Kupferplatten mit in Essiggährung übergegangenen Weintrestern überschichtet und nach etwa drei Wochen noch längere Zeit der feuchten Luft aussetzt. Wird durch Wasser zersetzt in neutrales, sich lösendes und zurückbleibendes

Drittel-saures Salz, $2C_2H_3O_2 \cdot Cu \cdot OH + Cu(OH)_2$; scheidet sich auch bei längerem Kochen der Lösung des neutralen Acetates ab. Bildet ein je nach dem Wassergehalte hellblaues bis hellgrünes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver und mit vorigem gemengt, den wesentlichen Bestandtheil des sogen. grünen Grünspans, der durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essig getränkten Flanelllappen dargestellt wird (107).

Auch die Kupferacetate geben leicht Doppelsalze:

Essigsaures Kupferoxydammoniak, $(C_2H_3O_2)Cu(NH_3)_2 + 2H_2O$, bildet blaue, rhombische Pyramiden (108), die Verbindung mit Kaliumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Cu + 4C_2H_3O_2K + 12H_2O$ (109), und mit Calciumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Cu + (C_2H_3O_2)_2Ca + 8H_2O$ (85), blaue, quadratische Säulen. Von letzterem ist auch ein basisches Salz bekannt.

Essig-arsenigsaures Kupfersalz, $(C_2H_3O_2)_2Cu + Cu_3(AsO_3)_2$ (?), bildet den Hauptbestandtheil des durch seine prächtige Farbe und ausserordentliche Giftigkeit bekannten Schweinfurter Grüns. Man stellt dasselbe dar, indem man 10 Thle. Grünspan, zum dünnen Brei angerührt, rasch in eine siedende Lösung von 8 Thln. arseniger Säure in 1 Liter Wasser einträgt, und dann noch etwas Essigsäure zusetzt (110).

Silbersalz, $C_2H_3O_2 \cdot Ag$. Charakteristische, perlmutterglänzende Nadeln; fällt wegen seiner Schwerlöslichkeit (1 Thl. Salz in 97·8 Thle. Wasser von 14°) durch Zusatz von Silbernitrat zu Acetaten in concentrirter Lösung aus; schwärzt sich am Licht. Verhalten des Salzes gegen Brom (111), gegen Jod (112).

Quecksilberoxydulsalz, $(C_2H_3O_2)_2Hg_2$, bildet dem Silbersalze ganz ähnlich sich verhaltende Krystallschuppen, die erst in 133 Thln. Wasser von 12° löslich sind (113).

Quecksilberoxydsalz, $(C_2H_3O_2)_2Hg$, am besten durch Lösen von Quecksilberoxyd in warmer Essigsäure erhalten, bildet vierseitige Tafeln, löst sich in 4 Thln. kaltem und 1 Thl. siedendem Wasser, und wird von letzterem partiell, rascher durch Alkohol und Aether zersetzt (113).

Bildet mit Ammoniak Mercurammoniumacetat (114) und mit Schwefelquecksilber (115), sowie Cyanquecksilber (116) weisse, krystallinische Doppelsalze.

Die Acetate des Wismuths, Antimons und beider Oxyde des Zinns sind nicht genauer untersucht. Das Rhodiumsalz, $(C_2H_3O_2)_3Rh$, enthält 2½ Mol. H_2O (117). Uranylsalz, $(C_2H_3O_2)_2\cdot UrO_2$ (118), krystallisirt über 10° mit 2 Mol. H_2O und rhombisch, unter 10° mit 3 Mol. H_2O und tetragonal. Ist leicht löslich und bildet mit den meisten anderen Acetaten schön krystallisirende Doppelsalze (119, 120); die der einwerthigen Metalle entsprechen der Formel $C_2H_3O_2\cdot M'+(C_2H_3O_2)_2UrO_2$, die der zweiwerthigen $(C_2H_3O_2)_2M''+2(C_2H_3O_2)_2UrO_2$.

Essigsäure-äther (Essigester).

Allgemeine Darstellungsmethoden und Eigenschaften s. unter »Aether und Ester«, dieses Handwörterbuch A, pag. 46 ff. Die daselbst gegebenen Betrachtungen über Aetherifications-Grenze und Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Constitution der Alkohole sind vorwiegend aus dem Verhalten der Essigsäure gegenüber den verschiedenen Alkoholen abgeleitet worden. — Ausser den normalen Essigsäureäthern von der Formel $CH_3\cdot COOC_nH_{2n+1}$ kennt man noch die von dem hypothetischen Trihydrate $CH_3\cdot C(OH)_3$ abzuleitenden sogen. Orthoessigsäureäther: $CH_3\cdot C(OC_nH_{2n+1})_3$, welche nach ersteren betrachtet werden sollen. Die Essigester besitzen einen angenehmen Geruch, welcher ihre Anwendung bei der künstlichen Darstellung der sogen. Fruchtessenzen bedingt; durch Wasser werden sie bei höherer Temperatur, leicht durch Alkalien und Säuren gespalten und durch Natrium in eigenthümlicher Weise zersetzt (s. Acetessigäther). Saure Aether, entsprechend den sauren Salzen, existiren nicht.

Methylacetat, $C_2H_3O_2\cdot CH_3$, findet sich im rohen Holzessig (121), wird dargestellt durch Destillation von 2 Thln. Methylalkohol mit 1 Thl. Eisessig und 1 Thl. conc. Schwefelsäure, oder gleicher Theile von essigsaurem Kali und Holzgeist mit 2 Thln. Schwefelsäure, oder von 3 Thln. Holzgeist mit 14·5 Thln. entwässertem Bleizucker und 5 Thln. Säure (122). Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 56·3° und spec. Gew. = 0·9562 bei 0°, wird auch vom Wasser ziemlich leicht gelöst und rasch zersetzt.

Chlor liefert zuerst Monochlormethylacetat, $C_2H_3O_2\cdot CH_2Cl$, Siedep. 115—116°, spec. Gew. = 1·1953 bei 14° (123), dann Dichlormethylacetat, $C_2H_3O_2\cdot CHCl_2$, Siedepunkt 145—148°, spec. Gew. = 1,25 (124), und zuletzt Perchlormethylacetat, $C_3Cl_6O_2$ (125); Brom giebt bei 170° Brommethyl und Bromessigsäuren (126).

Aethylacetat, Essigäther κατ' ἐξοχήν, bereits seit 1759 bekannt, wird am besten dargestellt, indem man 10 Thle. entwässertes Natriumacetat mit einem vor 24 Stunden bereiteten Gemisch von 15 Thln. H_2SO_4 mit 6 Thln. Alkohol versetzt, oder zu auf 130° erwärmter concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch gleicher Volumina Essigsäure von 93% und Alkohol von 96% vorsichtig zufliessen lässt, das übergehende mit Sodalösung wäscht, über geglühter Pottasche trocknet und nochmals rectificirt (127, 153). Siedep. 72·8°, spec. Gew. 0·9051 bei 0°, 0·8981 bei 15°. Löslich in 17 Thln. Wasser bei 17°, und selbst $\frac{1}{28}$ Thl. Wasser aufnehmend, dient als Lösungsmittel für viele, meist organische Substanzen. Verbindet sich mit Chlorcalcium (128), Chlorzinn (129), Chlortitan (130) und auch mit anderen Metallchloriden, desgleichen mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur (131). Chlor liefert verschiedene Substitutionsprodukte (132), als deren letztes den Perchloressigäther, $C_4Cl_8O_2$ (s. Trichloressigsäure), Natrium den Acetessigäther (s. diesen).

Propylacetate. 1. Normales, $C_2H_3O_2 \cdot CH_2CH_2CH_3$. Siedep. 102°, spec. Gew. 0·8992 bei 15° (133).

2. Isopropylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Siedep. 90—95° (134).

Butylacetate. 1. Normal-Butylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot CH_2CH_2CH_2CH_3$, Siedep. 124·4°, spec. Gew. 0·8768 bei 23° (133).

2. Isobutylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$, Siedep. 116·5°, spec. Gew. 0·9052 bei 0° (135).

3. Secundär-Butylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot CH{CH_3 \atop C_2H_5}$. Siedep. 111—113°, spec. Gew. 0·892 bei 0° (136).

4. Tertiär-Butylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot C(CH_3)_3$. Siedep. 93—96° (137).

Amylacetate. 1. Normal-Amylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot (CH_2)_4CH_3$. Siedep. 149°, spec. Gew. 0·8963 bei 0° (138).

2. Isoamylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot (CH_2)_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 140°, spec. Gew. 0·8837 bei 0° (139).

Ueber die Acetate des Methylpropylcarbinols (140), des Methylisopropylcarbinols (141), des Diäthylcarbinols (142), des Dimethyläthylcarbinols (143).

Von den Hexylacetaten sind erwähnenswerth: das des normalen Hexylalkohols, $C_2H_3O_2 \cdot (CH_2)_5CH_3$, aus Heracleumöl, Siedep. 169—170°, spec. Gew. 0·889 bei 15° (144), und das des Methylbutylcarbinols, $C_2H_3O_2 \cdot CH{CH_3 \atop C_4H_9}$, aus Mannit, Siedep. 155—157°, spec. Gew. 0·8788 bei 0° (145). Von den Heptylacetaten das des Oenanthylalkohols. Siedep. 191·5°, spec. Gew. 0·874 bei 16° (146), von den Octylacetaten das des normalen Octylalkohols, $C_2O_3O_2 \cdot (CH_2)_7CH_3$, Siedep. 206—208°, spec. Gew. 0·8717 bei 16°, als Hauptbestandtheil des Oeles von *Heracleum sphondylium* (147), und das des Methylhexylcarbinols, $C_2H_3O_2 \cdot CH_2{CH_3 \atop C_6H_{13}}$, Siedep. 193°, aus Ricinusöl (148), endlich von Acetaten hochmolekularer Alkohole des Cetylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, fest, bei 18·5° schmelzend; Siedep. 220—225° bei 200 Millim., spec. Gew. 0·858 bei 20° (149) und das Cerylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot C_{27}H_{55}$ vom Schmp. 57° (150).

Allylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot C_3H_5$. Siedep. 103—104° (151).

Bromallylacetat, $C_2H_3O_2 \cdot C_3H_4Br$. Siedep. 163—164°.

Acetylcarbinolacetat, $C_2H_3O_2 \cdot CH_2COCH_3$, entsteht aus Chloraceton und Kaliumacetat; Siedep. 172°.

Acetate der übrigen einwerthigen, bes. der ungesättigten Alkohole s. A, pag. 436.

Von den Acetaten der zweisäurigen Alkohole sind erwähnenswerth:

Glycolmonacetat, $C_2H_4{OH \atop OC_2H_3O}$. Siedep. 182°.

Glycoldiacetat, $C_2H_4(OCOCH_3)_2$. Siedep. 186—187°.

Diacetat des Diäthylenglycols, $C_4H_8O(C_2H_3O_2)_2$. Siedep. 245—251°.

Diacetat des Propylenglycols, $CH_3 \cdot C_2H_3(C_2H_3O_2)_2$. Siedep. 186°.

Diacetat des Trimethylenglycols, $(CH_2)_3(C_2H_3O_2)_2$. Siedep. 209—210°.

Die Acetate der übrigen Glycole, des Glycerins und der übrigen mehrwerthigen Alkohole finden sich bei diesen, die der hypothetischen Alkohole $C_nH_{2n+1} \cdot CH(OH)_2$ bei den Aldehyden.

Die Orthoessigäther, $CH_3 \cdot C(OC_nH_{2n+1})_3$, entstehen analog den Orthoameisenäthern (A, pag. 520) aus dem Trichloräthan, $CH_3 \cdot CCl_3$, und völlig trockenen Natriumalkoholaten; so erhält man aus Natriumäthylat

Aethylorthoacetat, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_3$:

$$CH_3 \cdot CCl_3 + 3NaOC_2H_5 = 3NaCl + CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_3,$$

eine bei 142° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·94 bei 22°, gegen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur beständig (152). Bildung von Orthoessigäthern aus sogen. Acetimidoäthern, $CH_3 \cdot C{NH \atop OC_nH_{2n+1}}$ (152b).

Essigsäureanhydrid (Acetyloxyd), $C_4H_6O_3 = (C_2H_3O)_2O$, entsteht nur

in sehr geringer Menge aus Essigsäure durch direkte Wasserentziehung vermittelst Phosphorsäureanhydrid (154), sehr leicht aber durch Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors (PCl_3, PCl_5), besonders bequem von Phosphoroxychlorid auf essigsaure Salze in den nach der Gleichung

$$4CH_3\cdot CO\cdot ONa + POCl_3 = PO_2ONa + 3NaCl + 2(CH_3CO)_2O$$

berechneten Mengen; das Anhydrid wird abdestillirt und nochmals über etwas Kaliumacetat zur Entfernung des beigemengten Acetylchlorids rektificirt (155). Ebenso vortheilhaft stellt man es durch Einwirkung des Acetylchlorids auf Acetate oder freie Säure dar:

$$CH_3\cdot COCl + CH_3\cdot COOK = KCl + (CH_3CO)_2O \quad \text{und}$$
$$CH_3\cdot COCl + CH_3\cdot COOH = HCl + (CH_3\cdot CO)_2O \ (156).$$

. Essigsäureanhydrid ist eine noch heftiger als Eisessig riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·0969 bei 0°, 1·0799 bei 15° und vom Siedep. 137·9°, welche in Wasser unlöslich ist, sich damit aber allmählich zum Hydrate verbindet. Lösungswärme (157). Mit Alkoholen liefert es sofort die entsprechenden Aether, ersetzt überhaupt in allen alkoholischen Hydroxylen, besonders bei höherer Temperatur, den Wasserstoff durch Acetyl, und ist daher ein wichtiges Mittel zur Bestimmung der Zahl der Hydroxyle in complicirteren Verbindungen. Verhalten gegen Salzsäure bei 100°, sowie gegen Chlor und Brom (158). Mit Kaliumacetat giebt es eine Doppelverbindung: $C_4H_6O_3 + KC_2H_3O_2$ (155).

Das Essigsäureanhydrid ist ausgezeichnet durch die Neigung, »gemischte« Anhydride von der allgemeinen Formel $\begin{matrix}CH_3CO\\X\end{matrix}O$ zu bilden (wobei X ein beliebiges Säureradical bedeutet). Dieselben werden ganz analog durch Wasser sofort in Essigsäure und die betreffende andere Säure gespalten:

$$CH_3CO\cdot O\cdot X + H_2O = CH_3\cdot COOH + X\cdot OH.$$

Arsenigsäure- und Borsäure-Anhydrid lösen sich beim Erwärmen in Essigsäureanhydrid auf und geben beim Erkalten glasige Massen von den Formeln: $As_2O_3\cdot C_4H_6O_3$ und $B_2O_3\cdot C_4H_6O_3$ (159), Metazinnsäure bei 150° Essigzinnsäureanhydrid (Zinnsäureacetat), $Sn(OCOCH_3)_4$, in langen Nadeln krystallisirend (160). Auch anorganische Säurechloride bilden solche gemischte Anhydride neben Acetylchlorid; so giebt Siliciumchlorid

Kieselessigsäureanhydrid (Orthokieselsäureacetat), $Si(OCOCH_3)_4$. Bildet wahrscheinlich quadratische Krystalle, zersetzt sich bei 160° in Essigsäure- und Kieselsäureanhydrid, sublimirt aber im Vacuum unzersetzt bei 148°, Schmp. 110° (161).

Orthokieselsäureäther giebt Kieselsäureacetyl-Triäthyläther, $Si(OCOCH_3)(OC_2H_5)_3$, Siedep. 192—197° (162). Titan-, Zinn- und Antimonchlorid verhalten sich ähnlich dem Siliciumchlorid (163).

Unterchlorig-Essigsäureanhydrid, $CH_3CO\cdot O\cdot Cl$ (essigsaures Chlor), soll sich beim Zusammenbringen der Componenten bei 0° als eine sehr zersetzliche, nur in der Kälte und im Dunkeln beständige Flüssigkeit bilden. Ebenso soll durch Einleiten von Unterchlorigsäure-Anhydrid in mit Jod versetztes Essigsäureanhydrid Unterjodig-Esssigsäureanhydrid in Verbindung mit essigsaurem Chlor, $CH_3\cdot CO\cdot OJ + CH_3\cdot CO\cdot OCl$, sowie mit Essigsäureanhydrid, $CH_3\cdot CO\cdot OJ + (CH_3CO)_2O$, in Krystallen erhalten werden (165). Die Existenz dieser Verbindungen ist jedoch neuerdings sehr zweifelhaft geworden (166).

Cyansäure-Essigsäureanhydrid (Cyanacetat), $CH_3CO\cdot OCN$, entsteht aus Jodcyan und Silberacetat oder aus Acetylchlorid und Silbercyanat als eine der obigen Formel polymere Verbindung (167).

Schweflig-Essigsäureanhydrid, $S(OCOCH_3)_2$ (?), soll aus Chloracetyl und schwefligsaurem Blei entstehen (168).

Hieran schliessen sich noch einige ähnlich constituirte, aber zugleich sich als Säuren verhaltende Derivate von Phosphorsäuren an:

Acetylpyrophosphorige Säure, $P_2H_3(C_2H_3O)O_5 + 2H_2O$, bildet sich aus Acetylchlorid und phosphoriger Säure bei 120° als krystallinische, etwas zerfliessliche Masse, die bei 100° wasserfrei wird und sich bei hoherer Temperatur zersetzt. Ist eine zweibasische Säure (169).

$K_2 \cdot P_2H(C_2H_3O)O_5 + 2\frac{1}{2} H_2O$, leicht löslich, zerfällt beim Kochen in essigsaures und phosphorigsaures Salz.

$Ba \cdot P_2H(C_2H_3O)O_5$ und $Pb \cdot P_2H(C_2H_3O)O_5$ sind schwer lösliche, weisse Niederschläge.

Acetylpyrophosphorsäure, $P_2O_3{(OCOCH_3) \atop (OH)_3}$, erhält man als saures Barytsalz, $P_2O_7(C_2H_3O)BaH + 2H_2O$, durch Oxydation des Salzes der vorigen Säure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Von neutralen Salzen sind bekannt:

Bleisalz, $[P_2O_7(C_2H_3O)]_2Pb_3$ und Silbersalz, $P_2O_7(C_2H_3O)Ag_3$ (170).

Diacetylphosphorsäure, $PH_3(C_2H_3O)_2O_5 = P{(OCOCH_3)_2 \atop (OH)_3}$ (?), entsteht aus Chloracetyl und Silberphosphat als zähe, beim Kochen mit Wasser in Essig- und Phosphorsäure zerfallende Flüssigkeit. Das Kalksalz, $PHCa(C_2H_3O)_2O_5$, bildet leicht lösliche Nadeln (171).

Gemischte Anhydride, welche neben dem Radical der Essigsäure als zweites ein anderes organisches Säureradical enthalten, entstehen durch Umsetzung zwischen Alkaliacetat mit dem betr. Säurechlorid (s. A, pag. 162, Essigbenzoësäureanhydrid).

Acetylsuperoxyd, $C_4H_6O_4 = (C_2H_3O)_2O_2$, entsteht beim Behandeln des Anhydrids mit Bariumsuperoxyd in ätherischer Lösung und bildet eine klebrige, sehr zersetzliche und explosible Flüssigkeit (172).

Acetylchlorid (Essigsäurechlorid), $CH_3CO \cdot Cl$. Wird dargestellt durch Erwärmen von 3 Thln. Eisessig mit 2 Thln. Phosphortrichlorid oder mit Phosphoroxychlorid in den der Gleichung

$$POCl_3 + 2HO \cdot COCH_3 = HOPO_2 + HCl + 2Cl \cdot COCH_3$$

entsprechenden Mengen (173). Statt der freien Säure kann auch das Natronsalz (155), statt der genannten Chloride auch Phosphorpentachlorid (174) genommen werden. Das übergegangene Acetylchlorid wird in derselben Weise wie das Anhydrid gereinigt.

Leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, vom Siedep. 50·9° (nach älteren Angaben 55°) und dem spec. Gew. 1·1377 bei 0°. Raucht an der Luft und wird von Wasser explosionsartig in Salzsäure und Essigsäure zersetzt, liefert mit Alkoholen Essigsäureäther, mit einbasischen organischen Säuren gemischte Essigsäureanhydride; wird vielfach, gleich dem Anhydrid angewandt, um hydroxylhaltige Körper zu acetyliren.

Acetylbromid, $CH_3CO \cdot Br$, ist ganz analog dem Chlorid, bequemer aber durch vorsichtiges Eintröpfeln von 40 Thln. Brom zu 1 Thl. Phosphor, der mit 15 Thln. Eisessig überschichtet ist (175) zu erhalten, im Uebrigen auf dieselbe Weise zu reinigen. Siedet bei 81°, verhält sich sonst wie das Chlorid.

Acetyljodid, $CH_3CO \cdot J$. Zu seiner Darstellung übergiesst man 1 Thl. Phosphor mit $3\frac{3}{4}$ Thln. Essigsäure, fügt allmählich 9 Thle. Jod hinzu, destillirt vorsichtig ab, schüttelt das übergegangene mit Quecksilber und erhält es so durch nochmalige Destillation als bräunliche Flüssigkeit vom Siedep. 108° und spec. Gew. 1·98 bei 17° (176). Im Uebrigen gleicht es dem Chlorid.

Acetylcyanid, $CH_3CO \cdot CN$, erhält man durch Einwirkung von Chloracetyl auf Cyansilber vom Siedep. 93°; polymerisirt sich langsam beim Stehen, rasch durch Berührung mit festem Aetzkali oder Natrium zu Diacetyldicyanid, $(CH_3CO \cdot CN)_2$: tafelförmige Krystalle vom Schmp. 69° und Siedep. 208—209° (177). Das Cyanid zerfällt mit Wasser leicht in Blausäure und Essigsäure, geht dagegen beim Stehen mit concentrirtester Salzsäure als Nitril der Brenztraubensäure, $CH_3CO \cdot COOH$, in diese über (178).

Acetylrhodanid, $CH_3CO \cdot SCN$, entsteht aus Acetylchlorid und Bleirhodanid, siedet bei 132—133°; spec. Gew. 1·151 bei 16° (179).

Acetamid, $CH_3CO \cdot NH_2$ (acetylirtes Ammoniak), entsteht nach den für alle Säureamide typischen Darstellungsmethoden durch die Einwirkung von Ammoniak auf Acetylchlorid, Acetanhydrid und Essigäther, in beiden ersteren Fällen momentan auch bei gewöhnlicher Temperatur, in letzterem alsdann nur langsam, rasch erst bei etwa 150° (180). Acetamid entsteht auch durch trockne Destillation von Ammoniumacetat, indess nur untergeordnet, da die Hauptmasse des Salzes erst Ammoniak verliert und dann als saures Acetat unzersetzt übergeht. 85·7 % der theoretischen Ausbeute erhält man aber durch Erhitzen des Acetats in Glasröhren auf ca. 180° (181); die beste und bequemste Methode, die 80—90 % Ausbeute liefert, ist die, 1 Mol. Rhodanammonium mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Eisessig 3—4 Tage lang an einem kurzen Rückflusskühler in schwachem Sieden zu erhalten (182):

$$2CH_3 \cdot COOH + H_4N \cdot SCN = 2CH_3CO \cdot NH_2 + COS + H_2O.$$

Es ist alsdann noch durch Destillation zu reinigen. Acetamid bildet farblose Nadeln von eigenthümlichem Geruch und dem spec. Gew. 1·159 bei 4°. Es schmilzt bei 83° (193), siedet bei 222°, ist hygroskopisch und in Wasser und Alkohol sehr leicht, in absolutem Aether aber unlöslich. Beim Erhitzen für sich ist es sehr beständig, dagegen wird es schon beim Kochen der wässrigen Lösung langsam, rascher bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien, unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Ammoniak gespalten. Die Geschwindigkeit dieser Reaction ist von der Natur der Säure abhängig und kann als Maass für deren Stärke benutzt werden (192). Umgekehrt wird es durch Erhitzen mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$ unter Austritt von Wasser in Acetonitril verwandelt (183). Rauchende Schwefelsäure giebt Methylendisulfonsäure (183). Ueber die Einwirkung von PCl_5 (184). Mit den meisten Aldehyden verbindet es sich unter Abscheidung von Wasser (188). Das Acetamid reagirt neutral, verhält sich aber einerseits noch als schwache Base, indem es beim Einleiten von Salzsäuregas in ätherisch-alkoholischer Lösung ein in speerförmigen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, $(CH_3CO \cdot NH_2)_2HCl$, und beim Versetzen der concentrirten wässrigen Lösung mit starker Salpetersäure allmählich ein salpetersaures Salz, $CH_3CO \cdot NH_2$, HNO_3, abscheidet (185), andererseits aber auch als schwache Säure, indem, in Folge des eingetretenen Säureradicals, Wasserstoff des Amids durch Metalle vertretbar wird. So entsteht aus Acetamid und den betreffenden Oxyden direkt Quecksilberacetamid, $(CH_3CO \cdot NH)_2Hg$, und Silberacetamid, $CH_3CO \cdot NHAg$. Ersteres bildet sechsseitige Prismen vom Schmp. 195°, letzteres weisse Schuppen (185). Beide werden durch Wasser nicht zersetzt, im Gegensatze zum Zinkacetamid, $(CH_3CO \cdot NH)_2Zn$, welches aus Zinkäthyl und Acetamid entsteht (186).

Alkylirte Acetamide bilden sich analog diesem selbst, wenn statt des Ammoniaks primäre oder secundäre Basen angewandt werden.

So entsteht durch Methylamin Methylacetamid, $CH_3CO \cdot NHCH_3$, farblose, bei 28° schmelzende, bei 206° siedende Nadeln (193), durch Aethylamin Aethylacetamid, $CH_3CO \cdot NHC_2H_5$, eine dicke, nicht krystallisirende Flüssigkeit vom Siedep. 203—204° (187). Phenylacetamid (Acetanilid) etc. s. A, pag. 646 ff.

Diacetamid, $(CH_3CO)_2NH$, entsteht neben Salmiak und anderen Produkten durch Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome (185), am bequemsten durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig auf 200° (189), und bildet lange, geruchlose Nadeln, schmilzt bei 82° (193), siedet bei 215° (190). Reagirt neutral (193), ist

in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und verbindet sich nicht mehr mit Säuren, wodurch es vom Acetamid getrennt werden kann, wohl aber mit Silberoxyd (191), und löst sich unter Erwärmung in Alkalien.

Methyldiacetamid, $(CH_3CO)_2N \cdot CH_3$, ist aus Methylacetylharnstoff durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten worden (193). Bei 192° siedendes Liquidum.

Aethyldiacetamid, $(CH_3CO)_2N \cdot C_2H_5$, aus Aethylcyanat und Essigsäureanhydrid bei 200° erhalten, ist flüssig und siedet bei 185—192° (187).

Triacetamid, $(CH_3CO)_3N$, entsteht aus Acetonitril und Essigsäureanhydrid bei 200° (191); kleine Nadeln vom Schmp. 79°, von neutraler Reaction, auch mit Silberoxyd nicht mehr zu vereinigen.

Triacetodiamid, $(CH_3CO)_3N_2H_3$; Darst. (185) und (189), ist als Doppelverbindung von Acetamid und Diacetamid zu betrachten, siedet bei 212—217°.

Aehnlich wie im Ammoniak und den Aminbasen kann auch in den Säureamiden der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Chlor und Brom vertreten werden. Chlor wirkt schon allein substituirend; man erhält so

Acetmonochloramid, $CH_3CO \cdot NHCl$, durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Acetamid; der wieder erstarrten Masse wird es durch Aether entzogen. Schmp. 110° (194).

Ebenso erhält man analog aus Aethylacetamid:

Aethylacetchloramid, $CH_3CO \cdot N{C_2H_5 \atop Cl}$, als unbeständiges Oel (206). In Brom dagegen löst sich Acetamid unverändert auf. Setzt man aber der Mischung von 1 Mol. Acetamid mit 1 Mol. Brom vorsichtig (193) concentrirte Kalilauge zu, bis die gelb gewordene Flüssigkeit sich beim Stehen nicht mehr röthet, so scheidet sich erst Bromkalium ab, sodann

Acetmonbromamid, $CH_3CO \cdot NHBr$, in grossen Tafeln, welche 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 50° verlieren. Schmp. 108° (194). Geht durch Salzsäure unter Entwicklung von Brom in ein Gemenge von Acetamid und Acetomonochloramid über:

$$2CH_3CO \cdot NHBr + HCl = CH_3CO \cdot NHCl + CH_3CO \cdot NH_2 + Br_2,$$

durch Ammoniak wird es glatt, durch siedendes Wasser grösstentheils in Acetamid verwandelt; Methylisocyanat entsteht im Sinne der Gleichung:

$$CH_3CO \cdot NHBr = HBr + CH_3NCO$$

durch Einwirkung von Silbercarbonat. Letztere Reaction erklärt auch die Zersetzung des Bromamids durch concentrirte Kalilauge bei 70°: $CH_3CO \cdot NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + CH_3NH_2$, insofern der zuerst gebildete Isocyansäuremethyläther alsdann in CO_2 und CH_3NH_2 zerfällt (194). Hierauf beruht die beste Darstellung des Methylamins und allgemein primärer Basen (195), vergl. A, pag. 545. Ebenso beruht die Bildung von Methylacetylharnstoff aus dem Bromamid und Acetamid (194), sowie bequemer aus 2 Mol. Acetamid und 1 Mol. Brom (193), auf dem intermediären Auftreten der Isocyanverbindung.

Acetdibromamid, $CH_3CO \cdot NBr_2$ (Acetyldibromstickstoff), entsteht aus dem Monobromamid genau so, wie dieses aus dem Acetamid (194), und bildet goldgelbe Nadeln oder Blättchen, die unzersetzt aus warmem Wasser umkrystallisirt werden können und bei 100° schmelzen. Beim Vermischen mit einer äquivalenten Menge von Acetamid entsteht reines Monobromamid.

Eine Bromverbindung des Acetnatriumbromamids, $(CH_3CO)NBrNa, Br_2 + H_2O$, entsteht dagegen durch 2 Mol. concentrirter Natronlauge aus 1 Mol. Acetamid und 2 Mol. Brom in gelblichen, rectangulären, plattenförmigen Krystallen. Zerfällt beim Lösen in Wasser in Bromnatrium und das Dibromamid (194), und kann daher wohl auch als Doppelverbindung letzterer beiden Körper betrachtet werden $[(CH_3 \cdot CO)NBr_2 + NaBr + H_2O]$.

Schwefelderivate der Essigsäure. Durch Ersatz des Hydroxyls der Essigsäure durch den Schwefelwasserstoffrest SH entsteht:

Thioessigsäure, Thiacetsäure, $CH_3CO \cdot SH$; bildet sich, analog allen Thiosäuren, aus dem Säurechlorid und Kaliumsulfhydrat (196), aus Phenylacetat durch Verseifen mit KSH (197), als Aethyläther aus Aethylisothiacetanilid durch Erhitzen mit der berechneten Menge Salzsäure:

$$CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_2H_5}{NC_6H_5} + H_2O = H_2NC_6H_5 + CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_2H_5}{O} \quad (198),$$

und wohl am bequemsten durch Erhitzen von 300 Grm. P_2S_5 mit 108 Grm. Eisessig bis zur beginnenden Reaction, worauf die Thiosäure dann von selbst überdestillirt (199). Ist eine nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, die bei — 17° noch nicht erstarrt, bei 93° siedet, vom spec. Gew. 1·074 bei 10°. Löst sich besonders in warmem Wasser leicht auf. Zersetzungen (200). Die Salze sind meist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirbar, die der Schwermetalle zersetzen sich fast sofort unter Abscheidung von Sulfid.

$C_2H_3O\cdot SK$ — $C_2H_3O\cdot SNa + \frac{1}{2}H_2O$ — $(C_2H_3O\cdot S)_2Ba + 3H_2O$ — $(C_2H_3O\cdot S)_2Sr + 2H_2O$ — $(C_2H_3O\cdot S)_2Ca + 2H_2O$ — $(C_2H_3O\cdot S)_2Pb$ (200).

Die Aether, Darstellung s. oben und (198), bilden sich auch aus Chloracetyl und Merkaptanen resp. Natriummerkaptiden (201) und sind unangenehm riechende Flüssigkeiten, die bei der Oxydation in Essigsäure und die betr. Alkylsulfonsäure zerfallen (202).

$C_2H_3O\cdot SCH_3$, Siedep. 95—96°. — $C_2H_3O\cdot SC_2H_5$, Siedep. 116°. — $C_2H_3O\cdot SCH_2CH_2CH_3$, Siedep. 135—137°. — $C_2H_3O\cdot SCH(CH_3)_2$, Siedep. 124—127°. — $C_2H_3O\cdot SC_4H_9$, Siedep. 148—150°. — $C_2H_3O\cdot SC_6H_5$, Siedep. 227—229°.

Thiacetsäureanhydrid, Acetylsulfid, $(CH_3CO)_2S$, entsteht aus Essigsäureanhydrid und P_2S_5 (197), sowie aus Acetylchlorid und K_2S (196), ist flüssig, siedet bei 121° und wird von Wasser langsam in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt.

Acetyldisulfid, $(CH_3CO)_2S_2$; Darstellung (202); aus thiacetsaurem Salz und Jod (203). Krystalle vom Schmp. 20°, wenig beständig.

Eine der oben beschriebenen isomere Thioessigsäure, $CH_3\cdot CS\cdot OH$, sowie die Dithioessigsäure, $CH_3CS\cdot SH$, ist nicht bekannt. Dargestellt ist nur noch ein

Thiacetamid, $CH_3CS\cdot NH_2$, aus Acetonitril und Schwefelwasserstoff (204), sowie bequemer, aus Acetamid und P_2S_5, welches bei 108° schmilzt, leicht löslich und leicht veränderlich ist (205). Thiacetanilid etc. s. Band I, pag. 648.

II. Substitutionsprodukte der Essigsäure.

Chloressigsäuren. 1. Monochloressigsäure, $CH_2Cl\cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf siedenden Eisessig im Sonnenlichte (207) und auf Essigsäureanhydrid bei 100° neben Acetylchlorid (208), sowie von P_2Cl_5 auf Glycolsäure (209), und wird am zweckmässigsten durch Chlorirung einer Essigsäure vom spec. Gew. 1·065 unter Zusatz von etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes Jod gewonnen. Man erhitzt mehrere Tage lang und reinigt dann durch fractionirte Destillation (210).

Nadelförmige oder tafelförmige rhombische Krystalle; Schmp. 62°, Siedep. 185 bis 187°, spec. Gew. 1·3947 bei 73°. Zerfliesslich, in der Kälte fast geruchlos, beim Erwärmen einen höchst reizenden Geruch entwickelnd. Wirkt ätzend und auf der Haut blasenziehend. Zerfällt schon beim Kochen mit Wasser grösstentheils in HCl und Glycolsäure (211), noch leichter beim Kochen mit den einsäurigen Basen (Alkalien), während die zweisäurigen alkalischen Erden hierbei vorwiegend Diglycolsäure geben. Alkalialkoholate liefern Glycolsäureäther, die Sulfhydrate Thioglycolsäure resp. Thiodiglycolsäure (212, 213). Die Salze (207) sind aus Wasser umkrystallisirbar, zerfallen aber beim Erhitzen im trocknen Zustande in Chlormetall und Glycolid (214).

$C_2H_2ClO_2\cdot K + 1\frac{1}{2}H_2O$, Blättchen. $C_2H_2ClO_2K + C_2H_3ClO_2$, schwer löslich. $(C_2H_2ClO_2)_2Ba + 2H_2O$. — $C_2H_2ClO_2\cdot Ag$, bei 110—120° verpuffend.

Aether. $C_2H_2ClO_2\cdot CH_3$, Siedep. 130°. — $C_2H_2ClO_2\cdot C_2H_5$, Siedep. 144—146° (215). $C_2H_2ClO_2\cdot C_3H_7$, Siedep. 161° (216). $C_2H_2ClO_2\cdot C_2H_4Cl$ (217).

Chloracetylchlorid, $CH_2Cl\cdot CO\cdot Cl$, aus Acetylchlorid durch Chlor, leichter bei An-

wesenheit von Jod, bequemer aus Monochloressigsäure durch Phosphortrichlorid zu erhalten (218), siedet bei 105—106°; spec. Gew. 1·495 bei 0°.

Chloracetylbromid. Darstellung (219), Siedep. 133—135°, spec. Gew. 1·913 bei 9°.

Chloracetamid. Darstellung aus dem Aether und Ammoniak (220), Schmp. 119°, Siedep. 224—225°, löslich in 10 Thln. Wasser und Alkohol.

Chloracetylphosphid, $CH_2Cl\cdot CO\cdot PH_2$; weisses Pulver, leicht durch Wasser in PH_3 und $CH_2Cl\cdot COOH$ zerfallend, entsteht aus dem Chlorid durch PH_3 (221).

Aldehyd s. A, pag. 197.

2. Dichloressigsäure, $CHCl_2\cdot COOH$, entsteht beim Chloriren der Essigsäure und als Aethylester aus Perchloräthylen und Natriumäthylat (222), wird aber am bequemsten aus Chloralhydrat durch eine eigenthümliche Zersetzung erhalten

$$CCl_3\cdot CH(OH)_2 = CCl_2H\cdot COOH + HCl,$$

welche durch Salze starker Basen mit schwachen Säuren (Cyankalium, Blutlaugensalz, Natriumacetat) hervorgerufen wird (223). Beste Darstellungsmethode (224). Aetzende, erst unter 0° und schwierig erstarrende Flüssigkeit vom Siedep. 189 bis 191° und spec. Gew. 1·5216 bei 15°.

Die Salze sind leicht löslich und zersetzlich (221).

Die Aether entstehen wie die Säure, wenn man statt einer wässrigen eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat anwendet. $C_2HCl_2O_2\cdot CH_3$, Siedep. 142—144° (223). $C_2HCl_2O_2\cdot C_2H_5$, Siedep. 156°, spec. Gew. 1·2821 bei 4° (224).

Dichloracetamid, $CHCl_2\cdot CO\cdot NH_2$, aus den Aethern durch alkoholisches, aus Chloralcyanhydrat durch wässriges Ammoniak sich bildend (225), schmilzt bei 98° und siedet bei 233—234°. Einwirkung von PCl_5 (226). Aethylirtes Amid, $CHCl_2\cdot CO\cdot NHC_2H_5$. Schmp. 57°, Siedep. 225—227° (227).

3. Trichloressigsäure, $CCl_3\cdot COOH$, entsteht durch erschöpfende Chlorirung von Essigsäure und von Perchloräthylen bei Anwesenheit von Wasser: $C_2Cl_4 + 2H_2O + Cl_2 = 3HCl + CCl_3\cdot COOH$, sowie als Zersetzungsprodukt des Perchlorameisenäthers durch Wasser (125), wird aber am besten aus Chloral durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (229) oder Kaliumpermanganat (230) erhalten.

Bildet zerfliessliche rhomboëdrische Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 52·3°, Siedep. 195°, spec. Gew. 1·617 bei 46° und von äusserst ätzender Wirkung. Zerfällt beim Kochen mit wässrigen Alkalien in Kohlensäure und Chloroform: $CCl_3\cdot COOH = CO_2 + CCl_3H$, mit Natriumalkoholat in Chlormetall, kohlensaures und ameisensaures Salz, während der Aethyläther Orthoameisenäther liefert.

Die Salze sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxydulsalzes leicht löslich, oft zerfliesslich (232, 233) und werden in der Hitze zersetzt (231).

$C_2Cl_3O_2\cdot K + \frac{1}{2}H_2O$ — $C_2Cl_3O_2\cdot Na + 3H_2O$ — $C_2Cl_3O_2\cdot(NH_4, Li) + 2H_2O$ — $(C_2Cl_3O_2)_2(Ba, Sr, Ca, Zn, Cu) + 6H_2O$ — $(C_2Cl_3O_2)_2(Mg, Ni) + 4H_2O$ — $(C_2Cl_3O_2)_2Pb + H_2O$ — $C_2Cl_3O_2(Ag, Tl)$ — $(C_2Cl_3O_2)_2(Hg, Hg_2)$.

Von den Alkalimetallen und dem Thallium existiren ausserdem noch luftbeständige, saure Salze: $C_2Cl_3O_2\cdot(K, H_4N, Tl) + C_2Cl_3O_2H$.

Der Aethyläther, $C_2Cl_3O_2\cdot C_2H_5$, siedet bei 166°; spec. Gew. 1·3826 bei 20°, der Isobutyläther, $C_2Cl_3O_2\cdot C_4H_9$, siedet bei 187—189°.

Perchloressigäther, $C_2Cl_3O_2\cdot C_2Cl_5$, entsteht durch erschöpfendes Chloriren von Essigäther; Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·79 bei 25°, siedet nicht unzersetzt bei 245° und zerfällt bei 400° in 2 Mol.

Trichloracetylchlorid, $CCl_3\cdot COCl$ (234); dasselbe entsteht ebenso aus Perchloräther beim Erhitzen: $C_4Cl_{10}O = C_2Cl_6 + C_2H_4OCl$. Darstellung aus PCl_3 und Trichloressigsäure (235), aus der Säure und HCl bei Anwesenheit von P_2O_5 (236). Flüssig, Siedep. 118°, spec. Gew. 1·6564 bei 0°.

Das Bromid, $CCl_3CO\cdot Br$, flüssig, Siedep. 143°, spec. Gew. 1·900 bei 15°, und das

Jodid, $CCl_3CO\cdot J$, gegen 180° siedend, werden analog gewonnen (235); das Cyanid, $CCl_3CO\cdot CN$, aus dem Bromid und Cyansilber oder Cyanquecksilber (237), siedet bei 121—122°; spec. Gew. 1·559 bei 15°.

Ein polymeres Cyanid bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 140°.

Trichloressigsäureanhydrid, $(CCl_3CO)_2O$, siedet bei 222—224° (238).

Trichloracetamid, $CCl_3CO\cdot NH_2$, Schmp. 135—136°, Siedep. 238—239°, ist in Wasser wenig löslich, liefert durch Einwirkung von Chlor das Chloramid, $CCl_3CO\cdot NHCl$, von sauren Eigenschaften (125), durch PCl_5 die Verbindung C_2Cl_3NPO, Schmp. 81°, Siedepunkt 255—259° (226), von PH_3 Trichloracetylphosphid, $CCl_3CO\cdot PH_2$ (239).

Das Aethylamid, $CCl_3CO\cdot NHC_2H_5$, bildet bei 74° schmelzende Tafeln, vom Siedepunkt 229—230° (227).

Bromessigsäuren. 1. Monobromessigsäure, $CH_2Br\cdot COOH$. Brom wirkt auf Essigsäure erst beim Erhitzen auf 100° ein. Ueber die Einwirkungsgeschwindigkeit (240). Zu ihrer Darstellung erhitzt man am besten 3 Thle. Eisessig und 4 Thle. Brom vorsichtig auf 150° und reinigt die Säure durch fractionirte Destillation (35, 37) oder durch Ueberführung in das Bleisalz (241) von Dibromessigsäure. Entsteht auch durch Oxydation von Bromacetylen, C_2HBr, oder Dibromäthylen, $C_2H_2Br_2$ (242). — Bildet unter 100° schmelzende, zerfliessliche Rhomboëder, siedet bei 208°. Salze (241).

Die Aether sieden nicht ganz unzersetzt: $C_2H_2BrO_2\cdot CH_3$ bei 144°, $C_2H_2BrO_2\cdot C_2H_5$ bei 159° (241); das Chlorid, $CH_2Br\cdot CO\cdot Cl$, spec. Gew. 1·908 bei 9°, siedet bei 133—135° (243), das Bromid, $CH_2BrCO\cdot Br$, aus Acetylchlorid durch Erwärmen mit Brom entstehend, siedet bei 149—150°, spec. Gew. 2·317 bei 21° (244).

Cyanid, $CH_2BrCO\cdot CN$, Schmp. 77—79° (245).

Anhydrid, $(C_2H_2BrO)_2O$, Siedep. 245° (244).

Amid, $C_2H_2BrO\cdot NH_2$, Schmp. 165° (246).

2. Dibromessigsäure, $CHBr_2\cdot COOH$, bildet sich analog der vorigen aus Eisessig (247), oder besser, als Aethyläther, aus Essigäther (249) und der doppelten Menge Brom bei 60°; sodann, analog der Dichloressigsäure, aus Bromal und Cyankalium (248), ferner als Bromid aus Tribromäthylen, C_2HBr_3 (242). Schwierig erstarrende und dann gegen 50° schmelzende Flüssigkeit vom Siedep. 232—234°, deren Salze (247, 249) gut krystallisiren.

$C_2HBr_2O_2$ (K, H_4N) + $\frac{1}{2}H_2O$ — $(C_2HBr_2O_2)_2Ba$ + 4 oder $6H_2O$ — $(C_2HBr_2O_2)_2Pb$ — $C_2HBr_2O_2\cdot Ag$.

Der Aethylester, $C_2HBr_2O_2\cdot C_2H_5$, siedet bei 192—194°, das Bromid, $C_2HBr_2O\cdot Br$ bei 194° (249); das Amid, $C_2HBr_2O_2\cdot NH_2$, schmilzt bei 156° (246).

3. Tribromessigsäure, $CBr_3\cdot COOH$, wird am besten durch Oxydation des Bromals durch rauchende Salpetersäure dargestellt (249, 235), entsteht auch aus Brom und Malonsäure (250); monokline Tafeln vom Schmp. 135°, zwischen 245—250° unter Zersetzung siedend. Die Säure zerfällt durch Wasser leicht in CO_2 und $CHBr_3$, ebenso die mit Ausnahme des Ag- und Hg_2-Salzes leicht löslichen Salze:

$C_2Br_3O_2\cdot Na + 2\frac{1}{2}H_2O$ — $(C_2Br_3O_2)_2Ba + 3H_2O$ — $(C_2Br_3O_2)_2Pb$.

Der Aethyläther, $C_2Br_3O_2\cdot C_2H_5$, siedet bei 225°, das Bromid, $C_2Br_3O\cdot Br$, bei 220—225°, das Amid, $C_2Br_3O\cdot NH_2$, schmilzt bei 120—121° (251).

Chlorbromessigsäure, $CHClBr\cdot COOH$, bildet sich beim Erhitzen von Chloressigsäure mit Brom auf 160°, ist flüssig, und siedet bei 201°; die Salze sind leicht löslich, der Aethyläther, $CHClBr\cdot COOC_2H_5$, siedet bei 160—163°, das Amid, $CHClBr\cdot CO\cdot NH_2$, schmilzt bei 126° (252).

Chlordibromessigsäure, $CClBr_2\cdot COOH$, entsteht aus ihrem Aldehyd, dem Chlorobromal, durch rauchende Salpetersäure (253). Schmp. 89°, Siedep. 232—234°. $CClBr_2\cdot COOK + 2H_2O$ — $(CClBr_2\cdot COO)_2Pb + H_2O$. $CClBr_2\cdot COOC_2H_5$ Siedep. 203°. — $CClBr_2\cdot CONH_2$ Schmp. 125°.

Bromdichloressigsäure, $CCl_2Br\cdot COOH$, analog aus Bromochloral darstellbar, schmilzt bei 64° und siedet bei 215°.

$CCl_2Br\cdot COOK + 3H_2O$ — $CCl_2Br\cdot COONa + 5H_2O$ — $(CCl_2Br\cdot COO)_2Pb + H_2O$ — $CCl_2Br\cdot COOC_2H_5$ Siedep. 188—189°. — $CCl_2Br\cdot CONH_2$ Schmp. 139°, Siedep. 253—255° (253).

Jodessigsäuren. 1. Monojodessigsäure, $CH_2J\cdot COOH$. Jod allein wirkt nicht substituirend auf Essigsäure ein, wohl aber ein Gemisch von Jod und Jodsäure, am besten auf siedendes Essigsäureanhydrid (165); die nach dem Erkalten erstarrte Masse giebt durch Umkrystallisiren die Säure in rhombischen Tafeln, die bei 82° schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen. In Wasser leicht löslich, aber nicht zerfliesslich. Dasselbe gilt von den Salzen (254).

Der Aethyläther, $CH_2J\cdot COOC_2H_5$, aus Monochloressigäther und Jodkalium (254), besonders leicht aus Rhodanessigäther und Jodäthyl bei 120° (255) entstehend, siedet bei 178—180°.

2. Dijodessigsäure, $CHJ_2\cdot COOH$, wird durch Verseifen ihres aus Dibromessigäther und Jodkalium entstehenden Aethyläthers mit Kalkmilch und Zersetzen des Ca-Salzes mit HCl als ein zu Rhomboëdern erstarrendes, in Wasser wenig lösliches Oel erhalten. Auch ihre Salze sind gelb gefärbt.

$(CHJ_2\cdot COO)_2(Ba, Pb)$ — $CHJ_2\cdot COOAg$.

Nitroessigsäure, $CH_2(NO_2)\cdot COOH$, existirt nicht im freien Zustande, weil sie spontan in Nitromethan und Kohlensäure zerfällt: $CH_2(NO_2)\cdot COOH = CO_2 + CH_3(NO_2)$ (256). Beständiger ist der Nitroessigäther, $CH_2(NO_2)\cdot COOC_2H_5$, aus Bromessigäther und $AgNO_2$ entstehend, eine bei 151—152° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·133 bei 0° (257).

Cyan- und Thiocyanessigsäuren.

Cyanessigsäure, $CH_2(CN)\cdot COOH$, entsteht aus Chlor- oder Bromessigäther durch Cyankalium (258). Am besten werden 300 Grm. KCN, 250 Grm. $CH_2Cl\cdot COOC_2H_5$ und 1200 Grm. H_2O bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs gekocht, die mit H_2SO_4 neutralisirte und dann concentrirte Flüssigkeit mit überschüssigem H_2SO_4 versetzt und mit Aether extrahirt; das ätherische Extrakt der rohen Säure wird mit Wasser versetzt, mit $PbCO_3$ geschüttelt und das Filtrat, welches das lösliche Bleisalz enthält, mit H_2S zersetzt (259). Sie schmilzt bei 55°, zerfällt bei stärkerem Erhitzen in CO_2 und Cyanmethyl, $CH_3\cdot CN$, und durch Brom ähnlich in CO_2, HBr und $CHBr_2(CN)$ (260). Dient zur Darstellung der Malonsäure, in die sie sich durch Kalilauge und concentrirte Salzsäure zerlegt (vergl. Art. Malonsäure).

Von den Salzen sind nur die des Silbers und Quecksilbers schwer löslich (259). $[C_2H_2(CN)O_2]Zn + 2H_2O$ — $[C_2H_2(CN)O_2]Pb + H_2O$ — $[C_2H_2(CN)O_2]Cu$ — $C_2H_2(CN)O_2Ag$. Der Aethyläther, $CH_2(CN)\cdot COOC_2H_5$, siedet bei 200—207°, das aus ihm durch H_3N entstehende Amid, $CH_2(CN)\cdot CO\cdot NH_2$, schmilzt bei 105°. Bromid, $CH_2(CN)CO\cdot Br$ (245). Bromcyanessigsäure, $CHBr(CN)\cdot COOH$ (250).

Thiocyanessigsäure, Rhodanessigsäure, $CH_2(S\cdot CN)\cdot COOH$; entsteht durch Einwirkung von festem Rhodankalium auf die concentrirte Lösung von chloressigsaurem Natron; das nach einiger Zeit ausgeschiedene rhodanessigsaure Salz wird abfiltrirt, aus Alkohol umkrystallisirt und aus ihm nach sehr vorsichtigem Zusatz überschüssiger Schwefelsäure die Rhodanessigsäure durch Extraction mit Aether gewonnen (261). Dickes Oel, das sich beim Erwärmen leicht polymerisirt, durch Salpetersäure zu Essigsulfonsäure oxydirt wird und leicht unter Aufnahme von Wasser in Carbaminthioglycolsäure übergeht (262).

Salze: $C_3H_2NSO_2(K, Na) + H_2O$ — $(C_3H_2NSO_2)_2(Ca, Mn) + 2H_2O$ — $(C_3H_2NSO_2)_2Ba + 1$ oder $4H_2O$ sind ziemlich beständig; die der Schwermetalle, besonders das Kupfersalz, zersetzen sich leicht in thioglycolsaure Salze.

Rhodanessigäther, $CH_2(S \cdot CN) \cdot COOC_2H_5$, aus Chloressigäther und Rhodankalium, siedet unter partieller Zersetzung bei 220—225°; spec. Gew. 1·174; zugleich entsteht ein Polymeres:

Pseudorhodanessigäther, $[CH_2(S \cdot CN) \cdot COOC_2H_5]_2$, welches bei 80·5° schmilzt und viel indifferenter ist.

Die sogen. Senfölessigsäure, mit Rhodanessigsäure isomer, entsteht aus den Aethern der letzteren durch Zersetzung mit heisser, concentrirter Salzsäure (261, 262), besitzt aber nicht die Constitution einer solchen: $\begin{array}{l} CH_2 - N = CS \\ | \\ COOH \end{array}$,

sondern ist entsprechend der Formel $\begin{array}{l} CH_2 - S \\ | \\ CO - NH \end{array} \!\!>\! CO$ zusammengesetzt (263), durch welche auch ihre Bildung aus Thiohydantoïn (264) leicht zu erklären ist. Bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 125—126°, löst sich nur in heissem Wasser leicht auf und ist sublimirbar. Die Salze dieser sehr schwachen Säure werden schon durch Wasser partiell zersetzt, sind aber im übrigen beständiger.

In nächster Beziehung zu ihr steht die aus 1 Mol. Chloressigsäure und 2 Mol. Rhodanammonium entstehende sogen. Rhodaninsäure, $C_3H_3NS_2O$ (265). Hellgelbe Prismen oder Tafeln von sehr schwach sauren Eigenschaften, bei 168—170° unter Zersetzung schmelzend. Fällt die Lösungen der Schwermetalle; aus Kupfersalzen, $(C_3H_2NS_2O)_2Cu + H_2O$, aus Eisenchloridlösung das sogen. Rhodaninroth, $C_9H_5N_3S_5O_2$. Verhalten gegen Aldehyde, Wasser bei 200° und Alkalien (276).

Essigsulfonsäure (Sulfoessigsäure), $C_2H_4SO_5 = \begin{array}{l} CH_2 \cdot SO_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$, entsteht aus Eisessig durch Einwirkung von dampfförmigem Schwefeltrioxyd (266), oder von Chlorsulfonsäure bei 140° (267) und aus Chloressigsäure durch Kochen mit einer Lösung von Kalium- (268), besser von Ammoniumsulfit (269), und wird durch Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure, oder des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff isolirt. Erstarrt schwierig zu sehr zerfliesslichen Krystallen: $C_2H_4SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$, die bei 62° schmelzen, bei 160° braun werden und bei 200° verkohlen. Zweibasische Säure.

Salze. $C_2H_3SO_5K$, dicke Tafeln, sehr leicht löslich (270). $C_2H_2SO_5 \cdot K_2 + H_2O$ — $C_2H_2SO_5 \cdot (Ba, Pb) + H_2O$ — $C_2H_2SO_5 \cdot Ag_2 + H_2O$ (269).

Essigäther-Sulfonsäure, $\begin{array}{l} CH_2 \cdot SO_2OH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ (269).

Chloressigsulfonsäure, $\begin{array}{l} CHCl \cdot SO_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$, entsteht durch Kochen von Trichloressigsäure mit Kaliumsulfit als Kaliumsalz: $C_2HClSO_5 \cdot K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (271), das Chlorid, $\begin{array}{l} CHCl \cdot SO_2Cl \\ | \\ COCl \end{array}$, vom Siedep. 130—135° bei 130 Millim. aus essigsulfonsaurem Salze durch PCl_5 (272).

Essigdisulfonsäure, $\begin{array}{l} CH(SO_2OH)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$, ist nur in Form von Salzen ihres Aldehyds, $CH(SO_2OH)_2 \cdot CHO$, bekannt, welche sich durch Einwirkung von Alkalisulfiten auf Chloral bei 80° bilden (271). $(SO_2OK)_2CH \cdot CHO + H_2O$, schwer lösliche, kleine Prismen. $(SO_2O)_2Ba \cdot CH \cdot CHO + 2H_2O$. Auch noch andere ähnliche Verbindungen, namentlich Doppelsalze mit $KHSO_3$, sind bekannt (271).

Aethylsulfonessigsäure, $\begin{array}{l} CH_2 \cdot SO_2C_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$, entsteht durch Oxydation äthylthioglycolsaurer Salze $[CH_2(SC_2H_5) \cdot COOM]$ mit $KMnO_4$ (273). Dicker Syrup, gleich den Salzen leicht löslich.

$C_4H_7SO_4 \cdot K$, Tafeln. — $(C_4H_7SO_4)_2Ba$, Warzen. — $(C_4H_7SO_4)_2Cu + 2H_2O$. — $C_4H_7SO_4 \cdot C_2H_5$ (274).

Als Thetinverbindungen, ${(C_nH_{2n+1})_2 \atop HO}S\cdot CH_2COOH$, werden die aus Bromessigsäure, resp. deren Aether, merkwürdigerweise aber nicht auch aus Chlor- oder Jodessigäther und Alkylsulfiden entstehenden Additionsprodukte bezeichnet; dieselben verhalten sich als Bromide schwacher Basen, welche als carboxylirte Trialkylsulfine anzusehen sind: Trimethylsulfinhydrat, $HO\cdot S\cdot(CH_3)_3$, Dimethylthetin, $HO\cdot S{(CH_3)_2 \atop CH_2COOH}$. Dem entsprechend zerfallen sie beim Erhitzen leicht in CO_2 und Trialkylsulfinhydrat (275). So entsteht

Dimethylthetin, ${(CH_3)_2 \atop HO}S\cdot CH_2COOH$, als Bromid des Aethyläthers aus Methylsulfid und Bromessigäther:

$$(CH_3)_2S + BrCH_2\cdot COOC_2H_5 = {(CH_3)_2 \atop Br}S\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5,$$

Silberoxyd liefert die freie Base in Gestalt grosser, zerfliesslicher Krystalle, die auch in Alkohol etwas löslich sind; über Schwefelsäure getrocknet gehen sie allmählich in ein Anhydrid $(CH_3)_2\cdot S{O \atop CH_2}{>}CO$ über.

Durch Oxydation ensteht Methylsulfon oder Methylsulfonsäure. Chlorid und Bromid sind zerfliesslich; deren Verbindungen mit Platinchlorid, resp. Bromid bilden orangefarbene Krystalle. Jodid und Sulfat sind luftbeständig.

Diäthylthetin entsteht als Bromid aus Bromessigsäure und Aethylsulfid; auch die analogen Propyl-, Isobutyl- und Isoamylverbindungen sind auf diese Weise dargestellt worden.

Hantzsch.

Exsiccator. Exsiccatoren sind mit trockner Luft gefüllte Gefässe und dienen dazu feuchte Substanzen, welche getrocknet werden sollen, in sich aufzunehmen. Um das in der eingeschlossenen Luft abdunstende Wasser fortwährend wieder zu entfernen und die Luft trocken zu erhalten, bringt man gleichzeitig mit der zu trocknenden Substanz einen stark hygroskopischen Körper in das Gefäss. Concentrirte Schwefelsäure oder geschmolzenes Chlorcalcium werden am häufigsten zu diesem Zweck verwendet, doch benutzt man in besonderen Fällen auch gebrannten Kalk oder Phosphorsäure-Anhydrid.

Am meisten bedient man sich der Exsiccatoren, um solche Substanzen, welche einer chemischen Analyse unterworfen werden sollen, von anhängender Feuchtigkeit zu befreien und verwendet als Exsiccator entweder ein mit aufgeschliffenem und mit Talg bestrichenem Deckel versehenes weites Glasgefäss (Fig. 124) oder eine Glasglocke, deren unterer mit Talg bestrichener, eben geschliffener Rand auf einer gleichfalls geschliffenen Glasplatte ruht (Fig. 125).

(Ch. 124.)

(Ch. 125.)

Die zur Austrocknung der Luft dienende Substanz wird entweder direkt auf den Boden des Exsiccators gebracht oder in eine daselbst befindliche besondere Schale.

Die zu trocknenden Substanzen legt man auf Uhrgläsern oder flachen Schalen auf ein von Füssen getragenes Drahtdreieck oder eine mit Löchern versehene Blechplatte, welche sich über dem hygroscopischen Material befindet.

Die Austrocknung ist beendet, sobald das Gewicht des zu trocknenden Körpers trotz weiterem Verweilen im Exsiccator nicht mehr abnimmt.

Es ist bei der Anwendung eines Exsiccators beim Trocknen zu analysirender Substanzen insofern Vorsicht zu gebrauchen, als gar manche Verbindungen, welche an freier Luft getrocknet nur die etwa anhängende Feuchtigkeit verlieren würden, im Exsiccator jedoch ausserdem chemisch gebundenes Wasser, z. B. Krystallwasser abgeben und verwittern. Dies ist beispielsweise bei Bittersalz der Fall. Andere Substanzen, wie Soda, Glaubersalz etc., verlieren schon an freier Luft Wasser und zerfallen in Pulver, dasselbe findet noch rascher in der trocknen Luft des Exsiccators statt.

Eine weitere Anwendung des Exsiccators besteht darin, erhitzte Tiegel, Platinschalen etc., welche gewogen werden sollen, aufzunehmen, damit sie sich beim Erkalten in einer trocknen Atmosphäre befinden und ihr Gewicht somit nicht durch sich niederschlagende Feuchtigkeit vermehrt wird. Wenn ein heisses Gefäss in den Exsiccator gebracht wird, so dehnt sich natürlich die Luft stark aus und würde im Stande sein, den alsbald aufgelegten Deckel zu heben. Andererseits wird nach völligem Erkaltem der Deckel durch den äusseren Luftdruck fest aufgepresst. Diesen Uebelständen hilft der von SCHRÖTTER construirte Exsiccator (Fig. 126) ab. Der Hals der Glocke wird hierbei durch einen Kork geschlossen, dessen unteres Ende mit einigen Einschnitten versehen und in ein unten geschlossenes Röhrchen *e* geschoben ist. Die Bohrung der Korkes trägt eine Glasröhre, welche bei *a* eine offene Spitze besitzt und mit ihrem unteren Ende in eine Mantelröhre *b* eingeschmolzen ist. Um letztere, welche unten 2 Oeffnungen besitzt, herum ist noch ein weiteres Mantelrohr *c* angebracht, dessen obere Oeffnung durch einen Kork geschlossen wird, welcher in seiner Durchbohrung die oben und unten offene, mit Chlorcalcium gefüllte Glaskugel *d* trägt. Der Raum zwischen den beiden Mantelröhren und der inneren Glasröhre wird etwa zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt.

(Ch. 126.)

Dehnt sich nun die in der Glocke eingeschlossene Luft in Folge des Ein-

bringens eines heissen Tiegels aus, so dringt sie durch die Einschnitte im Kork in das Röhrchen *e* und tritt bei *a* in das innere Mantelrohr, presst dann die in demselben befindliche Schwefelsäure durch die engen Oeffnungen bei *c* hinaus und entweicht selbst in Blasen durch diese Löcher. Zieht sich jedoch in Folge der Abkühlung die Luft in der Glocke zusammen, so tritt bei *d* frische Luft in das äussere Mantelrohr, drückt die Schwefelsäure in demselben nieder bis die Löcher bei *c* frei sind, dringt in Blasen in das innere Mantelrohr und gelangt somit in die Glocke. Die so eintretende Luft ist völlig trocken, da sie das Chlorcalcium in *d* und die Schwefelsäure im inneren Mantelrohr passiren musste.

Das Röhrchen *e* hat den Zweck, etwa bei *a* in die innere Röhre einspritzende Schwefelsäure aufzunehmen, so dass diese nicht in das Innere des Exsiccators tropfen kann.

Die Säule *f* dient als Handgriff und zum Halten der Glocke, wenn dieselbe vom Apparat abgenommen wird.

Die trocknende Wirkung eines Exsiccators wird bedeutend beschleunigt, wenn man die in ihm enthaltene Luft durch Evacuiren verdünnt. Zu diesem Behuf versieht man die Glocke oder den Deckel des Aspirators mit einer Tubulatur und verbindet dieselbe luftdicht mit einer Luftpumpe. Gewöhnlich werden hierzu die sogen. Wasserluftpumpen benutzt, welche in wenigen Minuten das Gefäss genügend evacuirt haben, worauf der zum Exsiccator führende Hahn geschlossen wird. Von Zeit zu Zeit ist das Auspumpen zur Entfernung der Wasserdämpfe und etwa eingedrungener Luft zu wiederholen. —

Ebenso wird das Austrocknen sehr beschleunigt, wenn die feuchten Substanzen sich nicht in einer abgeschlossenen Luftmenge, sondern in einem Strome trockner und womöglich erwärmter Luft befinden und es sind mannigfache dieses Princip verwendende Trockenapparate (s. d.), Trockenöfen etc. construirt worden, doch pflegt man mit den Namen »Exsiccator« gewöhnlich nur die oben erwähnten einfacheren Vorrichtungen zu belegen.

Sind die zu trocknenden Substanzen nicht mit Wasser, sondern anderen leicht verdunstenden Flüssigkeiten benetzt, so müssen statt der Schwefelsäure oder des Chlorcalciums andere Absorptionsmittel in den Exsiccator gebracht werden, wenn man nicht vorzieht, nur im Vacuum zu trocknen. C. Liebermann (Berl. Ber. 12, pag. 1294) empfahl möglichst niedrig schmelzendes Paraffin, am besten Rohparaffin in Stücken in den Exsiccator zu legen, wenn es gilt, eine Substanz von Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform oder Benzol zu befreien. Das Paraffin zerfliesst, indem es die Dämpfe jener Flüssigkeiten absorbirt. Es vermag mehr als sein dreifaches Gewicht an Schwefelkohlenstoff und sein doppeltes Gewicht an Aether aufzunehmen. Durch einfaches Abdestilliren kann aus dem zerflossenen Paraffin das absorbirte Lösungsmittel wieder gewonnen werden.

Sollen Substanzen getrocknet werden, welche durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sich verändern, so füllt man den Exsiccator mit Kohlensäure oder einer anderen Luftart; verlieren die zu trocknenden Körper leicht Ammoniak, so ersetzt man die Schwefelsäure oder das Chlorcalcium des Exsiccators durch Stücke gebrannten Kalks und fügt noch ein wenig Salmiak zu, um der Luft des Apparates Ammoniakgas beizumischen. Heumann.

Register für Band III.

Cuminverbindungen . . 68

Cumole 73

Cyanverbindungen . . . 76

Druckfehlerverzeichniss.

Bd. II. Seite 536 Zeile 3 v. u. liess statt »Wird anstatt Acetaldehyd Aldehyd von der Formel $R - CH_2 - COH$« — »Wird anstatt Acetaldehyd Aldehyd von der Formel $R - CH_2 - COH$ angewendet«.

„ 537 „ 7 v. o. statt β-Methyl-γ-oxychinolin lies α-Methyl-γ-oxychinolin.

„ 538 „ 22 v. o. statt »werdendem« lies »verdünnter«.

„ 568 „ 14 v. o. statt 1αβ-Dimethyloxychinolin lies 1αγ-Dimethyloxychinolin.

„ 589 „ 3 v. o. statt

```
          H
          C
    HC        CH
    |         ||
       C    CN
 HC       C
 ||       |
 HC       C
       C      CH
    |         ||
    NC        CH
          C
          H
```

Phenanthrolin

lies

```
          H
          C
    HC        CH
    |         ||
       C     N
 HC       C
 ||       |
 HC       C
       C      CH
    |         ||
    N         CH
          C
          H
```

Phenantrolin.

Bd. III. „ 240 „ 20—6 v. u. muss heissen: Auf der einen Seite eines Wagebalkens hängt ein Senkkörper *A*, am besten ein kleines Thermometer, das in die Flüssigkeit gesenkt wird und deren Temperatur abzulesen gestattet. Der den Senkkörper tragende Wagearm ist in 10 Thle. getheilt. Ein Gegengewicht hält dem Senkkörper, wenn er sich in der Luft befindet, das Gleichgewicht. Die zur Messung dienenden Gewichte *P* sind Reiter und haben drei verschiedene Grössen.

„ 345 „ 1 v. o. statt Diamidodiphenyl lies Diamidodibenzyl.

„ 603 „ 1 v. u. statt Pyrotechnische lies Pyrochemische.

„ 628 „ 6 v. o. statt Eisees lies Eisens.

BRESLAU,
Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).